

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

GUY SELLIER

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE ET STRUCTURALE
DES HALOGENO-1-ALCYNES-1

Soutenue le 13 Mai 1970

M. ROMANET	}	 Présidents
M. WOJTKOWIAK		
M. GERBIER	}	 Examineurs
M. CHABANEL		

THESE

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE NANTES

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

GUY SELLIER

ETUDE PHYSICOCHIMIQUE ET STRUCTURALE
DES HALOGENO - 1 - ALCYNES - 1

Soutenue le 13 Mai 1970

M. ROMANET	}	 Présidents
M. WOJTKOWIAK		
M. GERBIER	}	 Examineurs
M. CHABANEL		

THESE

ETAT DE LA RECHERCHE EN HISTOIRE DE L'ART



RECHERCHES SUR L'HISTOIRE DE L'ART

PAR M. J. VAN DER WOUDE

PARIS, 1904

1904

1904

1904

1904

A la mémoire de ma Mère.

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Nantes que dirige Monsieur le Professeur Wojtkowiak. Je lui exprime ma profonde gratitude pour les conseils et encouragements qu'il a su me prodiguer.

Je remercie Messieurs les Professeurs Romanet, Gerbier et Chabanel qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail.

J'assure Monsieur Gounelle de ma reconnaissance pour l'aide précieuse et très efficace qu'il m'a apportée.

TABLE DES MATIERES

	Pages
<u>PRELIMINAIRE</u>	1
Bibliographie.....	5
 <u>CHAPITRE I : ETUDE COMPAREE DES EFFETS DE SOLVANT</u>	 7
Introduction.....	8
<u>I - Propriétés diélectriques et effet de solvant</u>	8
a) effet d'un solvant apolaire.....	9
b) effet d'un solvant nolarisable.....	10
c) effet de solvant donneur d'électron.....	10
1° - les éthers.....	10
2° - la pyridine et les cétones.....	11
d) mesure du moment dipolaire.....	11
 <u>II - Effet de solvant en spectroscopie d'absorption ul-</u> <u>traviolette</u>	 12
1° - Etude basée sur les propriétés diélectriques du solvant.....	13
2° - Application de la théorie de Mac Rae.....	14
3° - Discussion.....	15
 Bibliographie.....	 17
 <u>CHAPITRE II : ASSOCIATIONS PAR TRANSFERT DE CHARGE</u>	 21
Introduction.....	22

	Pages
<u>I - Mise en évidence des complexes.....</u>	22
A - Groupement carbonyle des cétones.....	23
B - Groupement carbonyle des amides.....	23
1° - Etude du N,N-diéthylacétamide.....	23
2° - Comparaison aux esters.....	24
3° - Etude du N-méthylacétamide.....	24
a) bandes Amide I, II et III.....	24
b) vibreurs ν_{NH}	25
c) autres bandes.....	25
C - Groupements phosphoryle et sulfuryle.....	26
D - Etude des dérivés iodés accepteurs d'électron...	27
1° - Etude par spectroscopie d'absorption infra-rouge.....	27
2° - Etude par spectroscopie d'absorption ultra-violette.....	27
<u>II - Etude quantitative.....</u>	27
A - Complexes forts.....	27
1° - Association de l'iodo-1-pentyne-1 avec le N,N-diéthylacétamide.....	29
2° - Association de l'iodo-1-pentyne-1 avec le N,N-diméthylacétamide.....	30
3° - Association de l'iodure de cyanogène avec le N,N-diéthylacétamide et le N,N-diméthylacétamide.....	30
B - Complexes plus faibles.....	31
Conclusion.....	31
Bibliographie.....	32
 <u>CHAPITRE III : CONSIDERATIONS STRUCTURALES.....</u>	 37
Introduction.....	38
<u>A - Ordre de liaison dans les groupements $-C\equiv C-X$.....</u>	39
I - Calcul de l'ordre des liaisons $C\equiv C$ et $C-X$	39
II - Discussion.....	41

	Pages
<u>B - Calcul des charges électroniques partielles.....</u>	44
Introduction.....	44
I - Résumé de la méthode utilisée.....	44
II - Application de la méthode aux alcynes.....	47
1° - Calcul des charges atomiques nettes du chloroacétylène.....	48
2° - Détermination de $\gamma_{\equiv C-H}$	48
III - Détermination des coefficients $\alpha(C-C\equiv)$ et $\gamma(H-C\equiv)$	49
1° - Géométrie des groupements CH_3 et CH_2Cl	49
2° - Premier calcul.....	50
3° - Deuxième calcul.....	52
4° - Résultats.....	52
IV - Détermination de $\gamma(\equiv C-Cl)$ et $\gamma(\equiv C-Br)$	53
V - Application au pentyne-1, au chloro-1-pentyne-1 et au bromo-1-pentyne-1.....	53
VI - Calcul des charges électroniques de l'iodo-1-pen- tyne-1.....	54
a) Détermination de μ_R	54
b) Calcul des charges.....	55
c) Calcul de $\mu_{C\equiv C-I}$	55
VII - Discussion.....	56
1° - Valeur des résultats.....	56
2° - Essai d'interprétation des charges électroni- ques.....	56
a) Comparaison avec les dérivés saturés.....	56
b) Essai d'interprétation.....	57
<u>C - Calcul d'électronégativités.....</u>	60
Introduction.....	60
I - Méthode de Huheey.....	60
1° - Principe de la méthode.....	60
2° - Application au propyne et aux halogéno-1- propyne-1.....	61
II - Méthode de Mulliken.....	61

III - Discussion.....	62
Conclusion.....	63
Bibliographie.....	64
 <u>CHAPITRE IV : POUVOIR ACCEPTEUR DE PROTON DES HALOGENO-1-AL-</u> <u>CYNES-1.....</u>	 67
Introduction.....	68
<u>I - Divers types d'associations possibles.....</u>	68
<u>II - Choix du donneur de proton et du solvant.....</u>	69
<u>III - Comparaison des systèmes π aliphatiques.....</u>	69
<u>IV - Association du phénol avec les n-halogénoalcanes..</u>	70
A - Résultats expérimentaux.....	70
B - Etude de l'inversion de la règle de Badger...	71
1° - Considérations énergétiques dans l'éta-	
blissement d'une liaison hydrogène.....	71
2° - Application à l'étude de quelques liai-	
sons hydrogène.....	73
3° - Etude particulière des dérivés halogénés	
saturés.....	74
a) Variation du caractère ionique de la	
liaison O-H du phénol.....	74
b) Réhybridation de l'atome d'oxygène...	75
c) Longueurs des liaisons.....	75
<u>V - Associations du phénol avec les halogéno-1-alcynes-1</u>	76
1° - Associations simultanées.....	76
2° - Grandeurs caractéristiques des complexes....	77
3° - Discussion.....	77
Conclusion.....	79
Bibliographie.....	80
 <u>Annexe I - Préparation des halogéno-1-pentynes-1.....</u>	 83
Bibliographie.....	86

	Pages
<u>Annexe II</u> - Partie expérimentale.....	87
<u>Annexe III</u> - Propriétés physiques des halogéno-1-pentynes-1.....	91
I - Constantes physiques.....	92
II - Spectres d'absorption infrarouge.....	92
III - Spectres d'absorption ultraviolette.....	93
IV - Spectres de résonance magnétique nucléaire...	93
Bibliographie.....	94
Résumé et conclusions.....	95

PRELIMINAIRE

Truchet (1) fut parmi les premiers à étudier la synthèse et les propriétés chimiques des halogéno-1-alcynes-1. Il a montré qu'une grande différence existait entre les composés halogénés saturés et insaturés. Les propriétés de la fonction éthyne sont peu altérées par la substitution de l'atome d'hydrogène par un halogène. Par contre, les atomes d'halogène fixés sur une triple liaison possèdent un caractère très particulier et ne donnent aucune des réactions classiques. C'est ainsi, par exemple, que la substitution d'un halogène par un autre de masse atomique plus élevée ou la saponification directe sont impossibles.

La comparaison des propriétés physiques des halogéno-1-pentynes-1 (Annexe III) et des n-halogénopentanes met en évidence des différences importantes.

Kurtz et Ward (2) ont proposé une relation simple entre l'indice de réfraction et la densité :

$$n = \frac{d}{2} + b$$

b est caractéristique de la structure moléculaire dans la mesure où il reste constant pour une série homogène et varie en passant d'une série à une autre (3).

L'application de la relation de Kurtz et Ward conduit aux valeurs de Δb rassemblées dans le tableau I. Ces valeurs montrent que la substitution de l'atome d'hydrogène par un atome d'halogène provoque une perturbation structurale plus grande pour les dérivés insaturés que pour les alcanes correspondants.

Cette perturbation est en relation avec les propriétés électriques des molécules. En effet, il a été montré (4,5) que la différence existant entre les réfractions moléculaires expérimentale et calculée selon Mulliken (6) ou Denbigh (7), correspond à une délocalisation d'électrons mobiles. Or les

incréments utilisés pour calculer les valeurs R_D (8) ne rendent pas compte exactement de la structure des composés acétyléniques (Tableau III). La présence à côté de l'atome d'halogène, d'un atome de carbone hybridé sp semble influencer beaucoup sur la polarisation molaire totale telle que la définit Debye. La somme ($P_e + P_a$) des polarisations électronique et atomique, qui correspond au moment induit dans la molécule par le champ extérieur, est plus faible pour les dérivés halogénés insaturés que pour leurs homologues saturés. Elle est cependant supérieure à la valeur attendue, ce qui traduit une exaltation de la polarisation électronique : la polarisation atomique est en effet petite devant P_e . Les valeurs des polarisations permanentes

$$P = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right) \frac{M}{d}$$

des composés saturés et insaturés impliquent une répartition différente des charges électroniques dans les molécules.

Enfin, le moment dipolaire d'une molécule peut être représenté par une somme d'incréments vectoriels (10). Il sera donc possible de déterminer la contribution du groupement ($C \equiv C$) au moment dipolaire du groupe ($C \equiv C-X$) ainsi que le sens du vecteur (9). La somme A des moments dipolaires d'un n-halogénoalcane et de l'alcyne-1 correspondant représente le moment dipolaire calculé de l'halogéno-1-alcyne-1 non perturbé par des effets électroniques. Quant à la différence B entre le moment dipolaire d'un halogéno-1-pentyne-1 et la valeur A calculée, elle met en évidence le signe et le moment résultant de la liaison $\equiv C-X$.

Les valeurs de B (Tableau II) permettent de penser que les atomes d'iode et de brome des halogéno-1-alcynes-1 possèdent un caractère positif par rapport à l'atome de carbone sur lequel est fixé l'halogène.

Cette conclusion est à rapprocher des résultats obtenus par Pflaum, Wilson et Wenzke (11,12). D'une part, le moment dipolaire de la liaison C-X est plus petit dans les halogénoacétylènes que dans les halogénoalcanes, benzène ou éthylène. D'autre part, l'atome d'iode des phényliodoacétylènes substitués $R-C_6H_4-C \equiv C-I$, serait porteur d'une charge positive.

De cet examen préliminaire, il ressort que les molécules d'halogéno-1-alcynes-1 et d'halogénoalcanes, placées dans un champ électromagnétique, ne doivent pas avoir un comportement semblable. Les atomes d'halogène fixés directement sur la triple liaison acétyléniques peuvent posséder un caractère accepteur d'électrons. En effet, à partir de la détermination des moments dipolaires Smyth (9) propose la structure hybride de résonance :

TABLEAU I

COMPARAISON D'UN INCREMENT DE STRUCTURE

POUR LES ALCANES ET LES ALCYNES

		Dérivé Hydrogéné	Dérivé Iodé	Dérivé Bromé	Dérivé Chloré
n-Pentane	$\left\{ \begin{array}{l} b \\ \Delta b = b_H - b_X \end{array} \right.$	1,042 -	0,742 0,300	0,835 0,207	0,970 0,072
Pentyne-1 et halogé- no-1-pentyne-1	$\left\{ \begin{array}{l} b \\ \Delta b = b_H - b_X \end{array} \right.$	1,033 -	0,695 0,338	0,803 0,230	0,959 0,074

TABLEAU II

INCREMENTS VECTORIELS POUR LES MOMENTS DIPOLAIRES

DES HALOGENO ALCANES ET HALOGENO-1-ALCYNES-1.

En Debyes	Cl	Br	I
μ Halogénopentane	1,93	2,09	1,73
A	1,15	1,31	0,95
μ Halogéno-1-pentyne-1	1,24	1,10	0,76
B	0,09	- 0,21	- 0,19

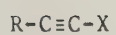
 μ du pentyne-1 = 0,78 D

TABLEAU III

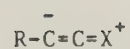
POLARISATIONS COMPAREES DES N-HALOGENOALCANES

ET DES HALOGENO-1-ALCYNES-1

	$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} \frac{M}{d}$	$R_D = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 1} \frac{M}{d}$	$R_{calc.}$	$\Delta R = R_{mes.} - R_{calc.}$	$\left(\frac{\epsilon-1}{\epsilon+1} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 1} \right) \frac{M}{D}$
Pentyne-1	34,38	22,67	21,87	0,80	11,71
Iodo-1-pentyne-1	47,20	35,79	34,80	0,99	11,41
Bromo-1-pentyne-1	52,07	30,69	29,58	1,11	21,38
Chloro-1-pentyne-1	53,81	28,10	26,70	1,40	25,71
n-Pentane	25,20	25,10	25,28	- 0,18	0,10
n-Iodopentane	80,48	38,10	38,21	- 0,11	42,38
n-Bromopentane	80,96	32,97	32,99	- 0,02	47,99
n-Chloropentane	77,80	29,97	30,11	- 0,14	47,83



(I)



(II)

La contribution de la forme (II) se manifesterait surtout dans les dérivés iodés. Aussi une attention toute particulière a été portée à ces derniers.

Ces résultats préliminaires et l'absence de travaux chimico-physiques concernant ces composés nous ont incités à étudier les halogéno-1-alcynes-1 comparativement à leurs homologues saturés.

- 1 - R. TRUCHET.
Ann. chimie (1931), 16, 309.
- 2 - S.S. KURTZ et A.L. WARD.
J. Franklin Inst. (1936), 222, 563.
- 3 - N. BAUER et S.Z. LEWIN.
Dans Weissberger-Technique of organic chemistry - Physical methods, part II, p. 1144.
- 4 - W. HÜCKEL.
Theoretische Grundlagen der organischen Chemie.
Leipzig, 1935.
- 5 - J. SYRKIN et M. DIATKINA.
Structure of molecules and the chemical bond.
Londres, 1950.
- 6 - R.S. MULLIKEN.
J. Chem. Phys. (1939), 7, 356.
- 7 - K.G. DENBIGH.
Trans. Far. Soc. (1940), 36, 936.
- 8 - A.I. VOGEL.
Practical Organic Chemistry. Longmans. (Londres).
- 9 - C.P. SMYTH.
Dielectric behavior and Structure. Mc Graw-Hill (1955).
- 10 - J. BARRIOL.
Les moments dipolaires. Gauthier-Villars (Paris) (1957).
- 11 - D.J. PFLAUM et H.H. WENZKE.
J. Amer. Chem. Soc. (1934), 56, 1106.
- 12 - C.J. WILSON et H.H. WENZKE.
J. Amer. Chem. Soc. (1934), 56, 2025.

CHAPITRE I

ETUDE COMPAREE DES EFFETS DE SOLVANT

INTRODUCTION.

Une molécule organique, surtout si elle est polaire, est sensible à son environnement. A l'état liquide (liquide pur ou solution) l'influence du milieu sur une molécule solutée a de multiples origines. On peut distinguer les forces dues aux effets à grande distance rattachés aux propriétés diélectriques du milieu, les interactions à courte distance, liées à la polarité des molécules voisines, les associations moléculaires spécifiques de faible énergie (liaison hydrogène, complexe par transfert de charge...).

L'étude des propriétés diélectriques des solutions est un excellent moyen pour déceler les interactions entre les diverses molécules en présence. Différentes méthodes ont été proposées (1-10). Elles donnent des renseignements précieux en particulier sur les interactions spécifiques.

D'autre part, le voisinage du solvant perturbe différemment les états électroniques fondamentaux et excités des molécules solutées. Cette inégale perturbation apparaît en spectroscopie électronique. Certains auteurs (11-16) ont utilisé cette propriété pour analyser "l'effet de solvant en spectroscopie ultraviolette".

Il paraît donc intéressant d'étudier le comportement des halogéno-1-alcynes-1 et des n-halogénoalcanes en solution à l'aide de ces deux techniques.

I - PROPRIETES DIELECTRIQUES ET EFFET DE SOLVANT.

Les mesures sont assez délicates, aussi les dérivés iodés des alcynes et des alcanes ont été choisis de préférence aux dérivés bromés et chlorés, à cause de leur plus grande sensibilité aux solvants.

La méthode des variations continues de Job (17) a été appliquée à diverses propriétés des solutions : l'indice de réfraction, son carré, la constante diélectrique et la réfraction moléculaire. Le choix de la propriété physique caractéristique doit se faire avec discernement car, pour un même couple soluté-solvant, certaines grandeurs ne sont pas additives (indice de réfraction, constante diélectrique) tandis que d'autres le sont (polarisation).

Barriol et Weissbecker (9) ont défini la "polarisation d'un mélange" à partir de sa constante diélectrique mesurée ϵ et de son indice de réfraction calculé n , à une température donnée (généralement 25°C).

$$P = \frac{(\epsilon - n^2)(2\epsilon + n^2)}{\epsilon(n^2 + 2)^2} = \frac{4\pi N}{9kT} \sum N_i \mu_i^2$$

- n est défini par $n^2 = \sum v_i n_i^2$, v_i représentant la fraction en volume du constituant i .
- N nombre d'Avogadro.
- k constante de Boltzmann.
- N_i nombre de molécules du soluté i par unité de volume de la solution.
- μ_i moment dipolaire de la molécule solutée.

Ces auteurs ont montré (10) que P varie linéairement avec la composition du mélange, exprimée par le titre en volume. Les écarts importants à la linéarité sont attribués à l'existence d'interactions moléculaires. La relation proposée paraît constituer une base d'étude du comportement des mélanges de liquides et de leurs associations éventuelles.

Les masses molaires des dérivés iodés du pentane et du pentyne étant grandes, les volumes molaires ne sont pas forcément additifs (18), aussi, selon la suggestion de Böttcher (19), l'indice de réfraction est mesuré pour chacune des solutions. La précision des valeurs de P ainsi calculées est alors bien meilleure.

a) Effet d'un solvant apolaire.

Les hydrocarbures aliphatiques saturés peuvent être considérés comme des solvants inertes : ils sont apolaires, très peu polarisables et vérifient l'équation de Maxwell $\epsilon = n^2$.

L'indice de réfraction des mélanges de n -iodopentane et d'iodo-1-pentyne-1 avec l'hexane est, dans les deux cas, une fonction linéaire du titre en volume de la solution (figures 1 et 2). Les constantes diélectriques des solutions de n -iodopentane dans ce même solvant présentent un écart à la linéarité, ce qui n'est pas le cas pour le dérivé insaturé (figures 3 et 4). Les "polarisations des mélanges", par contre, n'obéissent pas à la loi d'additivité (figure 5). L'écart ΔP très petit (figure 6) reste proche de l'erreur expérimentale ($\pm 0,005$).

EFFET DE SOLVANT APOLAIRE
INDICE DE REFRACTION

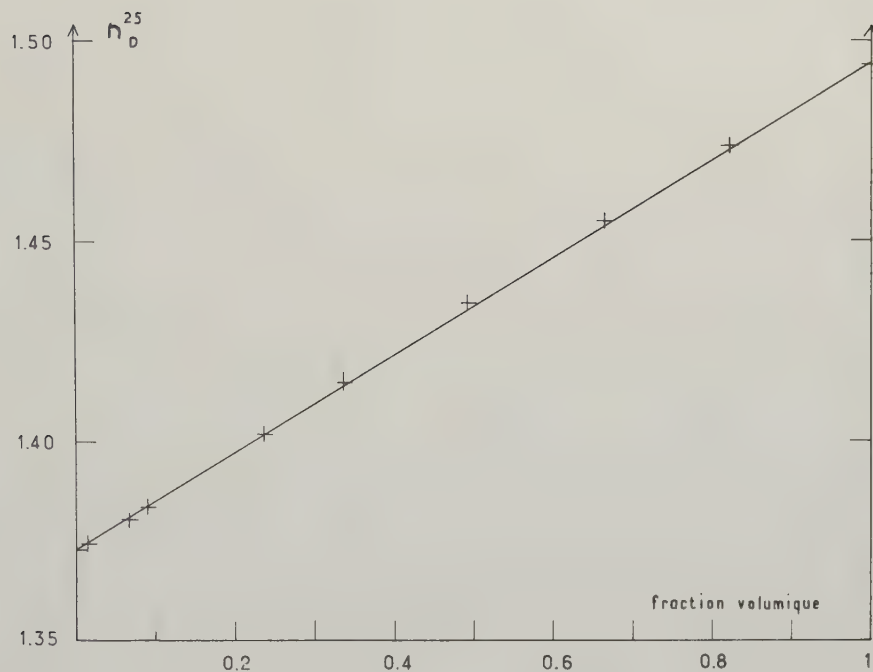


fig.1 n.iodopentane_hexane

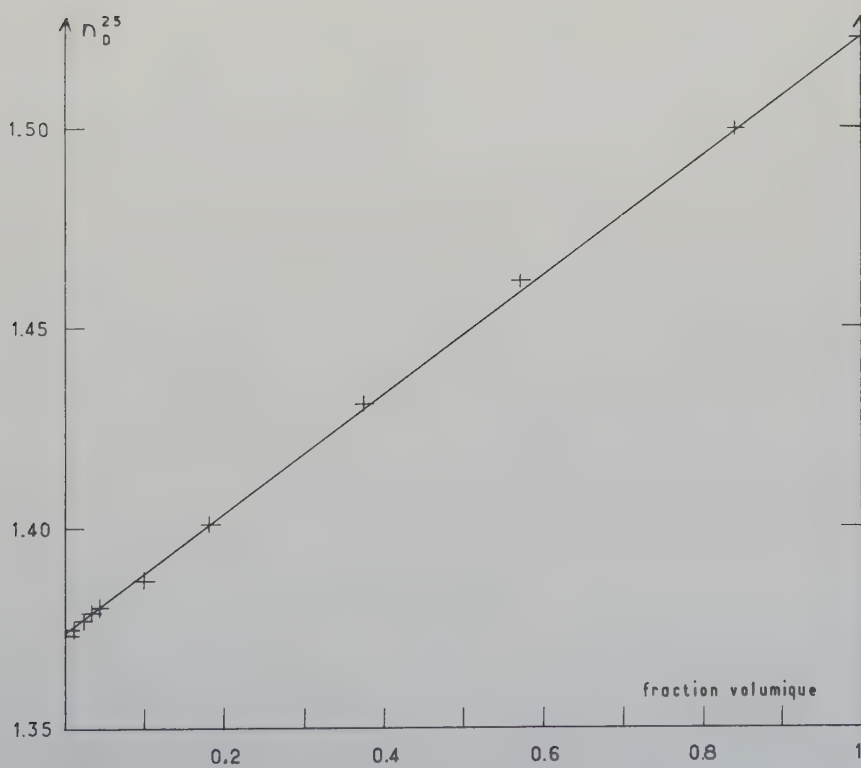


fig.2 iodo_1_pentyne_1_hexane

EFFET DE SOLVANT APOLAIRE
CONSTANTE DIELECTRIQUE

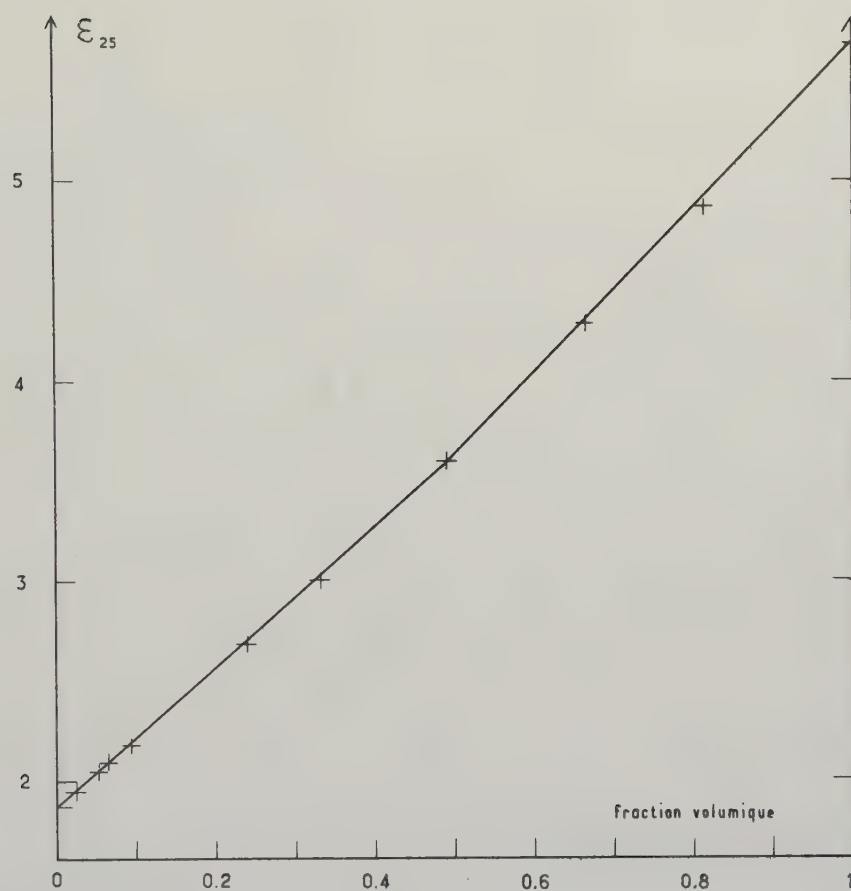


fig.3 n-iodopentane _ hexane

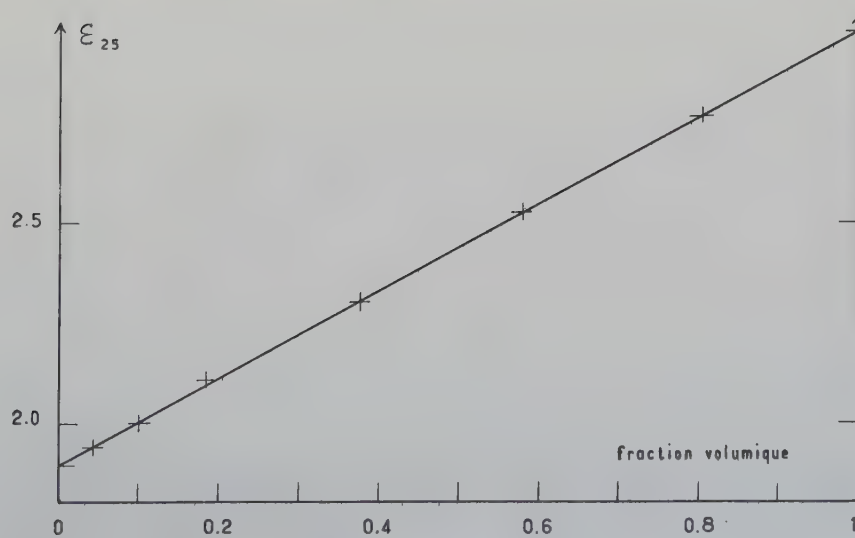


fig.4 iodo-1_pentyne-1 _ hexane

EFFET DE SOLVANT APOLAIRE POLARISATION

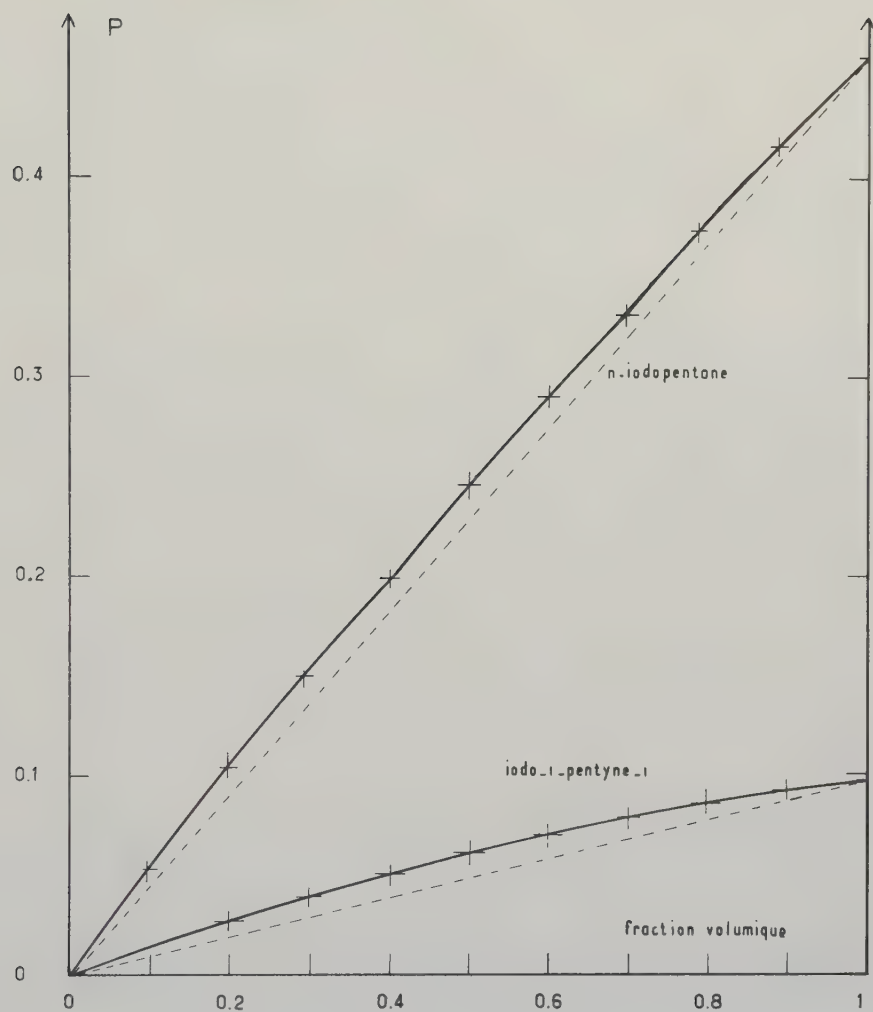


fig.5 polarisation de solutions dans l'hexane

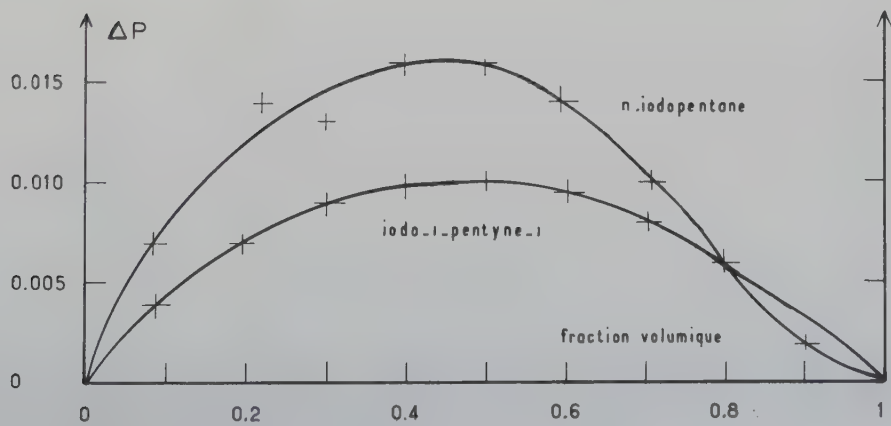


fig.6 excès de la polarisation des solutions dans l'hexane

Cet écart, légèrement plus grand pour le dérivé saturé que pour le dérivé acétylénique, est dû principalement aux forces de dispersion qui peuvent être non négligeables dans certains cas (10). Une interprétation quantitative paraît difficile étant donné que l'effet mesuré est petit. Les n-halogénoalcane se distinguent de plus par les phénomènes d'isomérisation de rotation auxquels ils donnent lieu et qui subissent l'effet du solvant comme le montre un travail récent se rapportant à la mesure des anisotropies optiques moléculaires (60).

b) Effet d'un solvant polarisable.

L'indice de réfraction et la constante diélectrique des solutions de n-iodoalcane dans le tétrachlorure de carbone sont des fonctions linéaires des titres en volume de ces solutions (figures 7 et 8). Pour les iodo-1-alcynes-1 (figure 9 et 10) on observe une déviation positive très supérieure à l'erreur expérimentale. Il s'agit là d'un comportement tout à fait anormal. Selon Hurvic (1) le n-iodopentane ($\mu = 1,73$ D) étant plus polaire que le dérivé acétylénique correspondant ($\mu = 0,77$ D) la déviation devrait s'observer, et même être la plus importante, avec le dérivé saturé. Le tétrachlorure de carbone qui possède un moment dipolaire nul est un solvant polarisable. ($\epsilon^{20} - n_D^{20} = 2,2363 - 2,1322 \sim 0,1$), sa polarisation atomique non négligeable est environ 6,5 % de sa polarisation électronique.

Cette anomalie peut s'expliquer par l'intervention d'interactions moléculaires entre l'iodo-1-alcyne-1 et le tétrachlorure de carbone. Cette "interaction" est bien sûr très faible, comme le montrent les écarts de la polarisation (figures 11 et 12), son existence est bien mise en évidence par la réfraction moléculaire des mélanges (figure 13). La somme des polarisations électronique et atomique des mélanges présente un excès, ce qui correspond à une interaction concernant les électrons mobiles (22,23). Cet excès est dû probablement à la contribution d'un terme d'interaction supplémentaire (24). Ce résultat est confirmé par l'étude des effets de solvant en spectroscopie U.V.

c) Effet de solvants donneurs d'électron.

Les mélanges avec les éthers, qui sont de plus faibles donneurs d'électron seront étudiés dans le solvant pur. En revanche, il est préférable d'utiliser des solutions diluées pour mettre en évidence les associations avec les donneurs plus forts tels que les cétones et surtout avec les amines tertiaires (pyridine par exemple).

1° - Action des éthers.

Les polarisations et les constantes diélectriques des mélanges d'iodo-1-pentyne-1 et de n-iodopentane avec le butoxybutane ne sont pas une fonction linéaire de leur titre en volume (figures 14, 15 et 16). La déviation ΔP , con-

formément aux prévisions d'Hurvic est plus grande pour le dérivé saturé. La réfraction moléculaire des dérivés acétyléniques présente par contre une déviation positive, ce qui les distingue nettement des dérivés saturés ($\Delta R < 0$) (figures 17 et 18).

Une interprétation de ces observations paraît difficile, mais l'étude en spectroscopie U.V. montre qu'en passant du tétrachlorure de carbone aux éthers les interactions moléculaires sont fortement exaltées pour les halogéno-1-alcynes-1 alors qu'elles restent comparables avec le n-iodopentane.

2° - Action de la pyridine et des cétones.

L'action de la pyridine et de la butanone-2 sur l'iodo-1-pentyne-1 a été observée sur des solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone. Ce dernier a été choisi pour son pouvoir dissolvant malgré sa faible interaction avec l'iodo-1-pentyne-1. Bien que le pouvoir donneur d'électron des composés choisis soit assez grand, l'effet mesuré en solution reste faible. L'étude de ces solutions présente cependant un grand avantage : elle permet de déterminer la composition du complexe. En effet, Job (17) a montré que la déviation maximum par rapport à l'additivité d'une propriété convenablement choisie apparaît à une concentration relative des constituants qui reste fixe. Si les deux solutions initiales sont équimoléculaires, cette concentration correspond à la stoechiométrie du complexe.

Seule la constante diélectrique des mélanges, qui présente une variation suffisante, a été prise en considération (figures 19 et 20). La déviation maximale observée correspond à un rapport 1-1 de pyridine et d'iodo-1-pentyne-1. Avec la butanone-2, la déviation du maximum est observée pour une composition de 66 % en iodo-1-pentyne-1. On pourra rapprocher ce résultat des associations cétone-chloroforme. Il a été démontré que deux molécules de chloroforme sont fixées par liaison hydrogène sur le groupement $C=O$ (3). De même deux molécules d'iodo-1-pentyne-1 pourraient se fixer sur le groupement carbonyle de la butanone-2.

d) Mesure du moment dipolaire.

Les moments dipolaires de l'iodo-1-pentyne-1 et du n-iodopentane ont été mesurés en solution diluée dans l'hexane, le tétrachlorure de carbone et le dioxane. Ce dernier solvant donneur d'électron comme les éthers présente sur ceux-ci l'avantage de ne pas posséder de moment dipolaire permanent.

Le moment dipolaire dans l'hexane servira de référence. En effet, ce solvant ne donne aucune interaction particulière avec le n-iodopentane : la représentation de μ_0^2 en fonction du pourcentage en volume des solutions (figure 21) en constitue une preuve (25). L'iodo-1-pentyne-1, aux faibles concentra-

EFFET DE SOLVANT POLARISABLE
MELANGES
N.IODOPENTANE - TETRACHLORURE DE
CARBONE

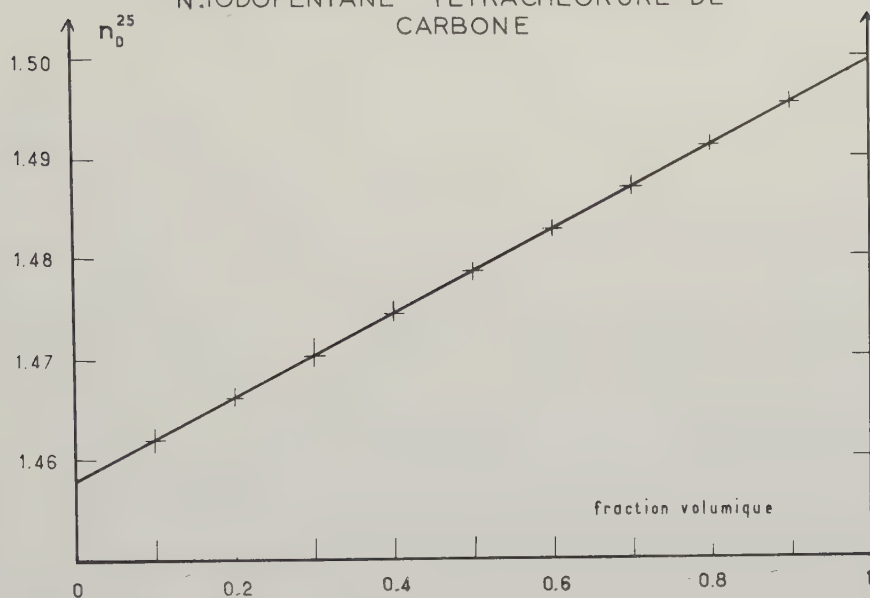


fig.7 indice de réfraction

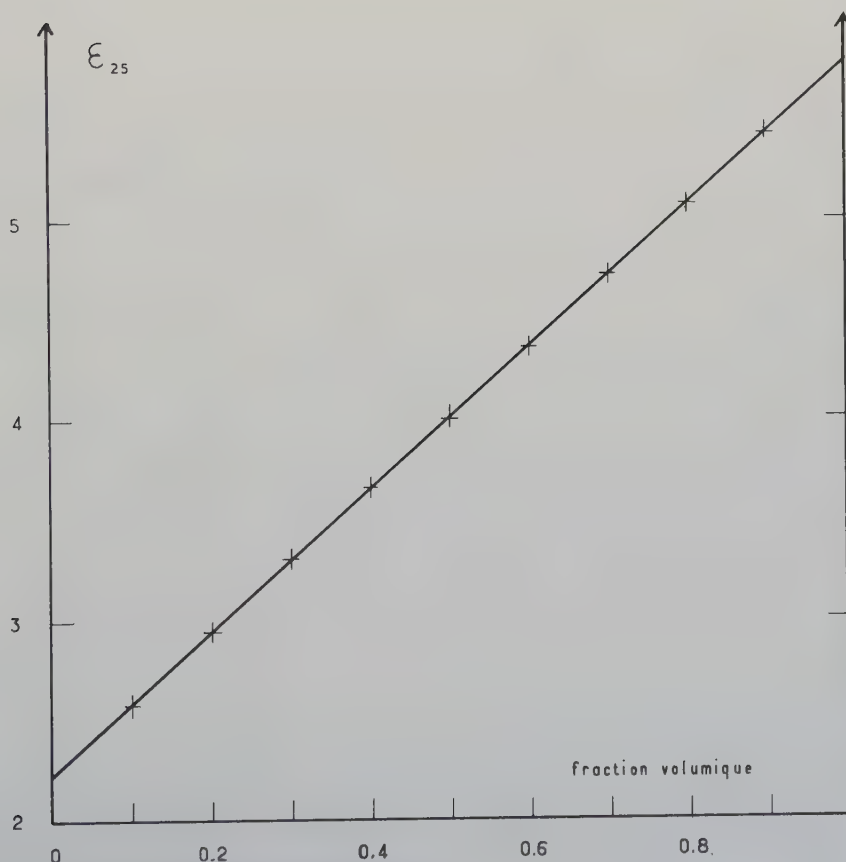


fig.8 constante diélectrique

EFFET DE SOLVANT POLARISABLE
MELANGES
IODO_1_PENTYNE_1_TETRACHLORURE
DE CARBONE

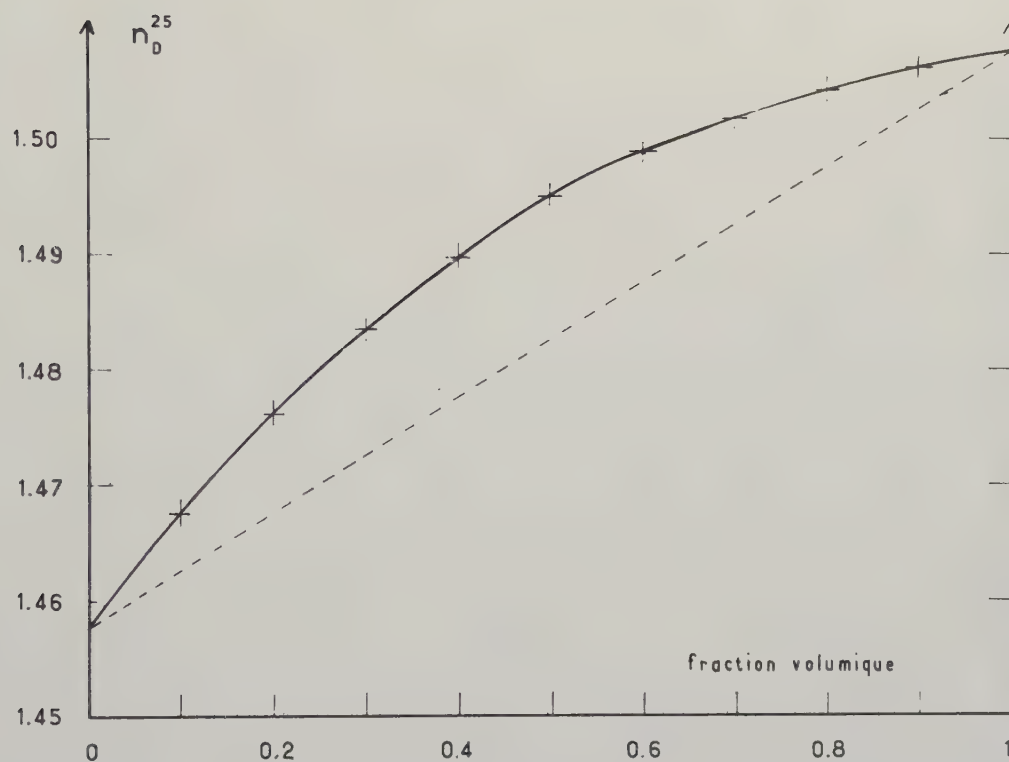


fig.9 indice de réfraction

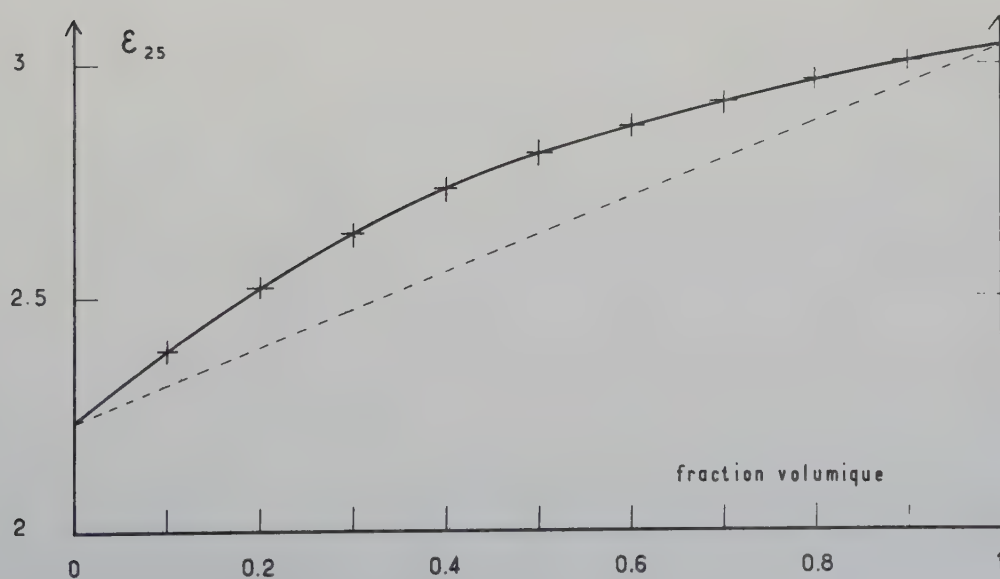


fig.10 constante diélectrique

EFFET DE SOLVANT POLARISABLE

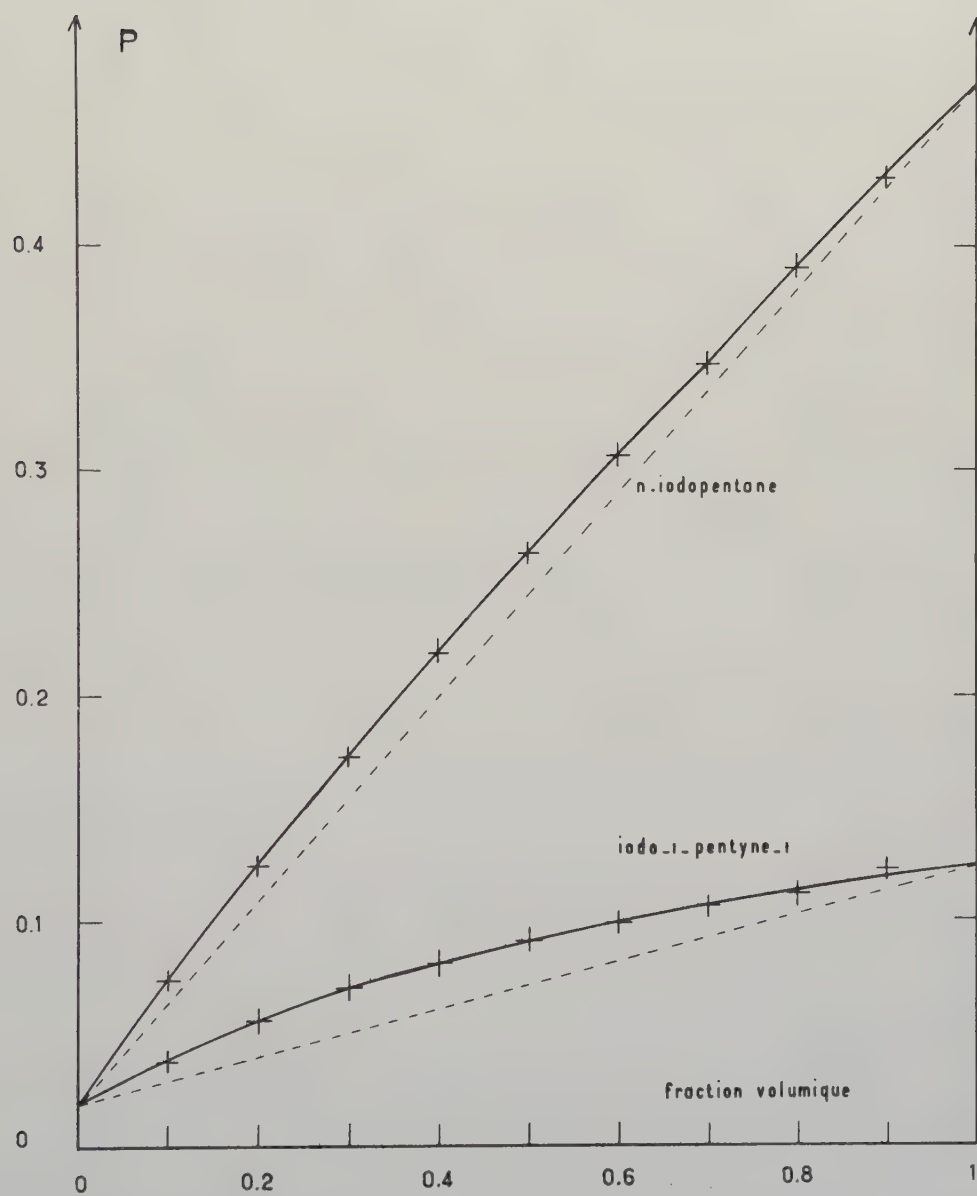


fig.11 polarisation de solutions dans le tétrachlorure de carbone

EFFET DE SOLVANT POLARISABLE
SOLUTIONS DANS LE TETRACHLORURE
DE CARBONE

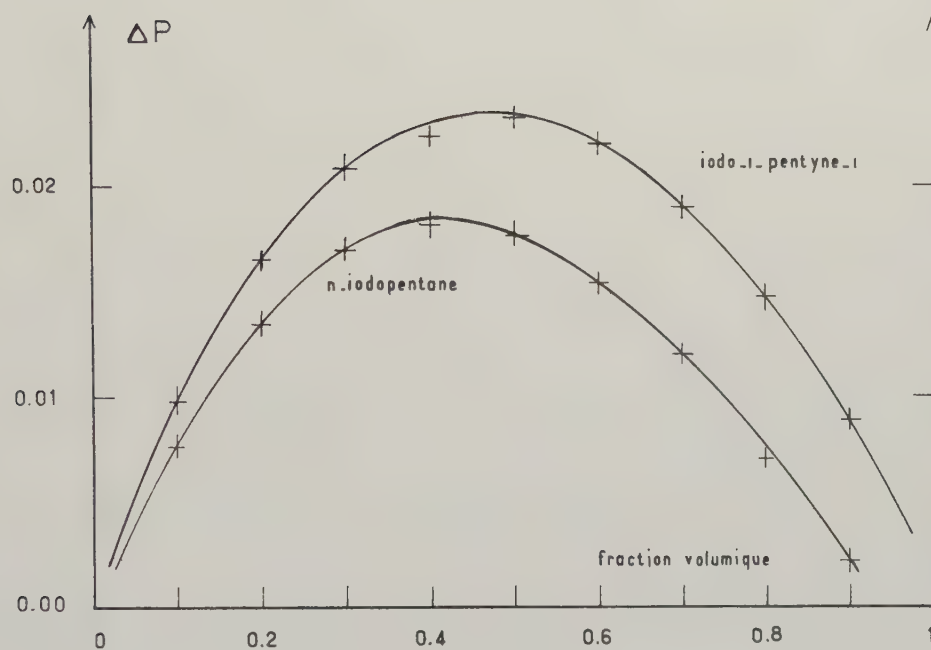


fig.12 excès de la polarisation

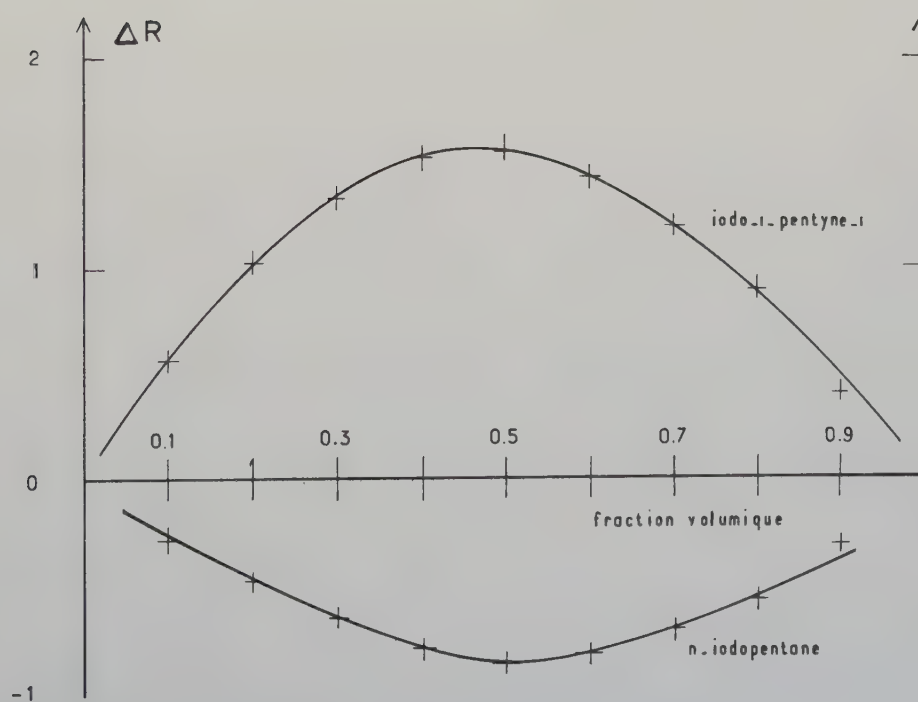


fig.13 excès de la réfraction moléculaire

EFFET DE SOLVANT DONNEUR
D'ELECTRON
SOLUTIONS DANS LE BUTOXYBUTANE

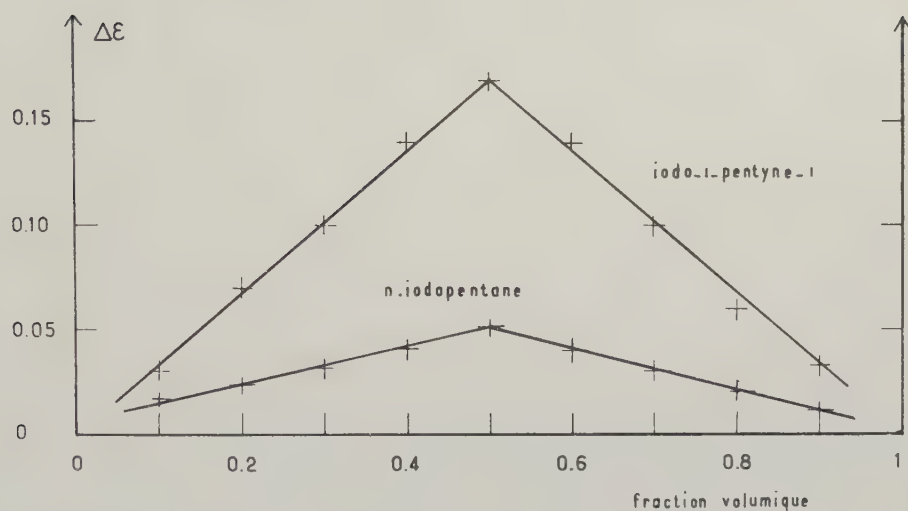


fig.14 - excès de la constante diélectrique

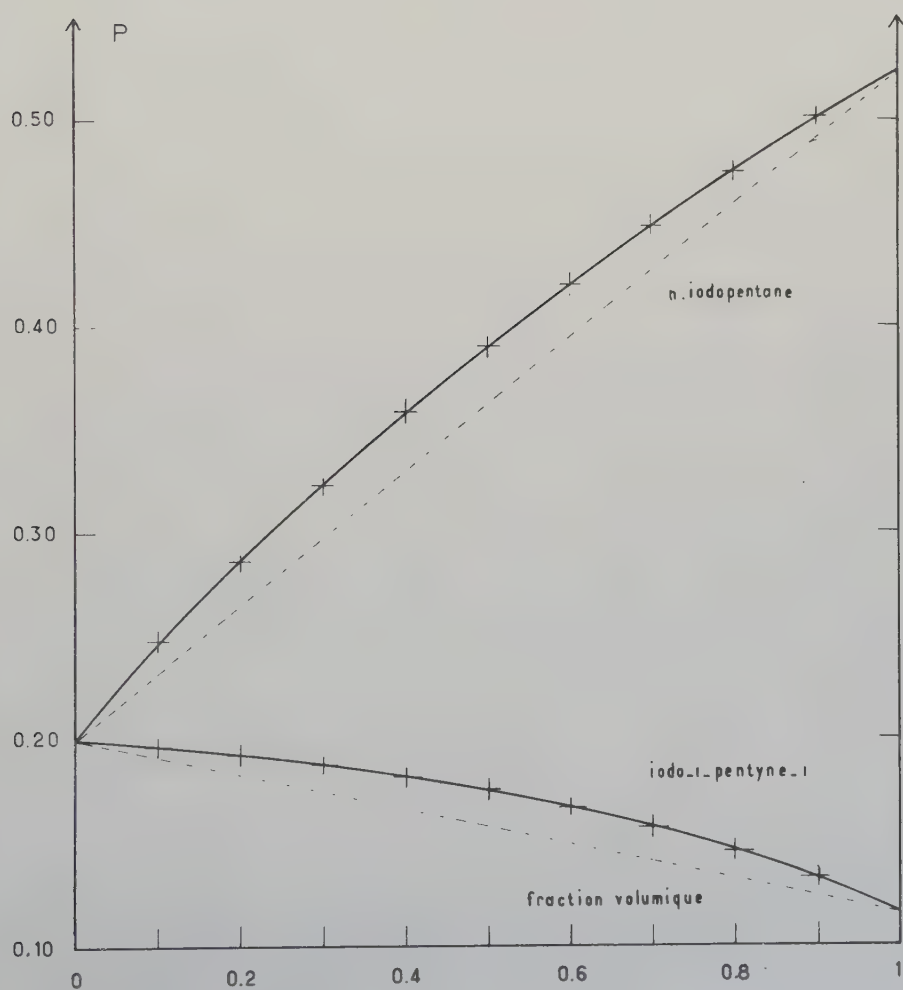


fig.15 polarisation

EFFET DE SOLVANT DONNEUR
D'ELECTRON
SOLUTIONS DANS LE BUTOXYBUTANE

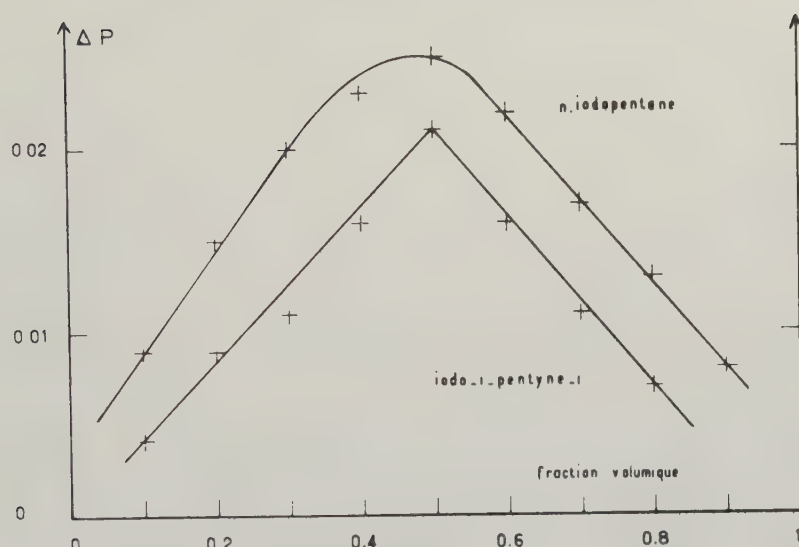


fig.16 excès de la polarisation

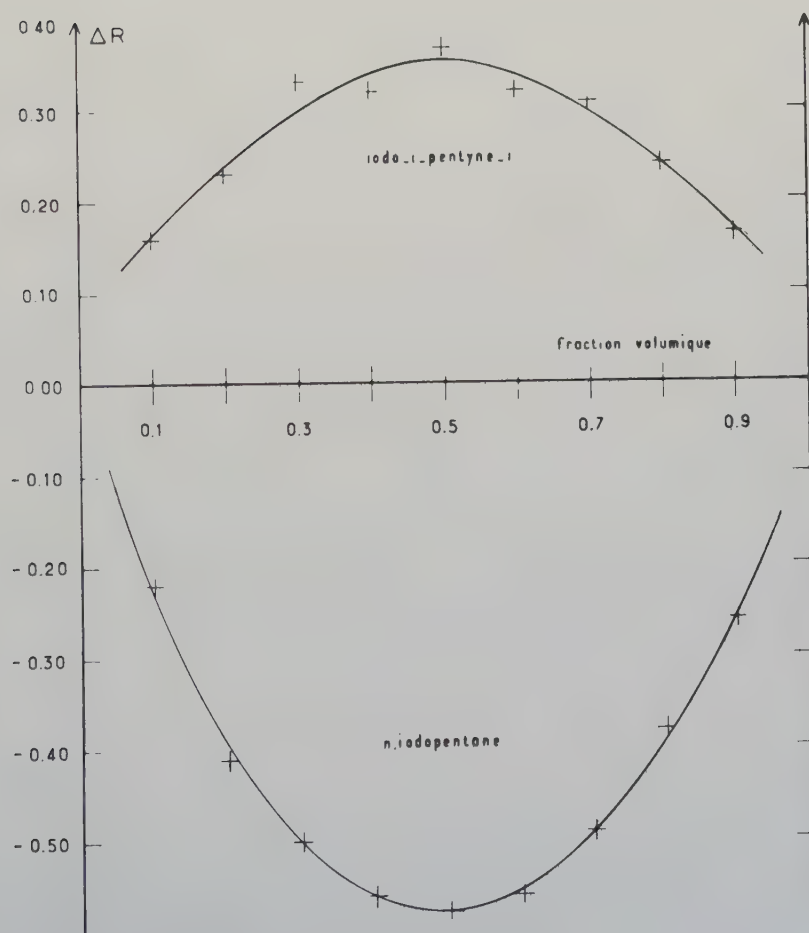


fig.18 excès de réfraction moléculaire

EFFET DE SOLVANT DONNEUR
D'ELECTRON
SOLUTIONS DANS LE BUTOXYBUTANE

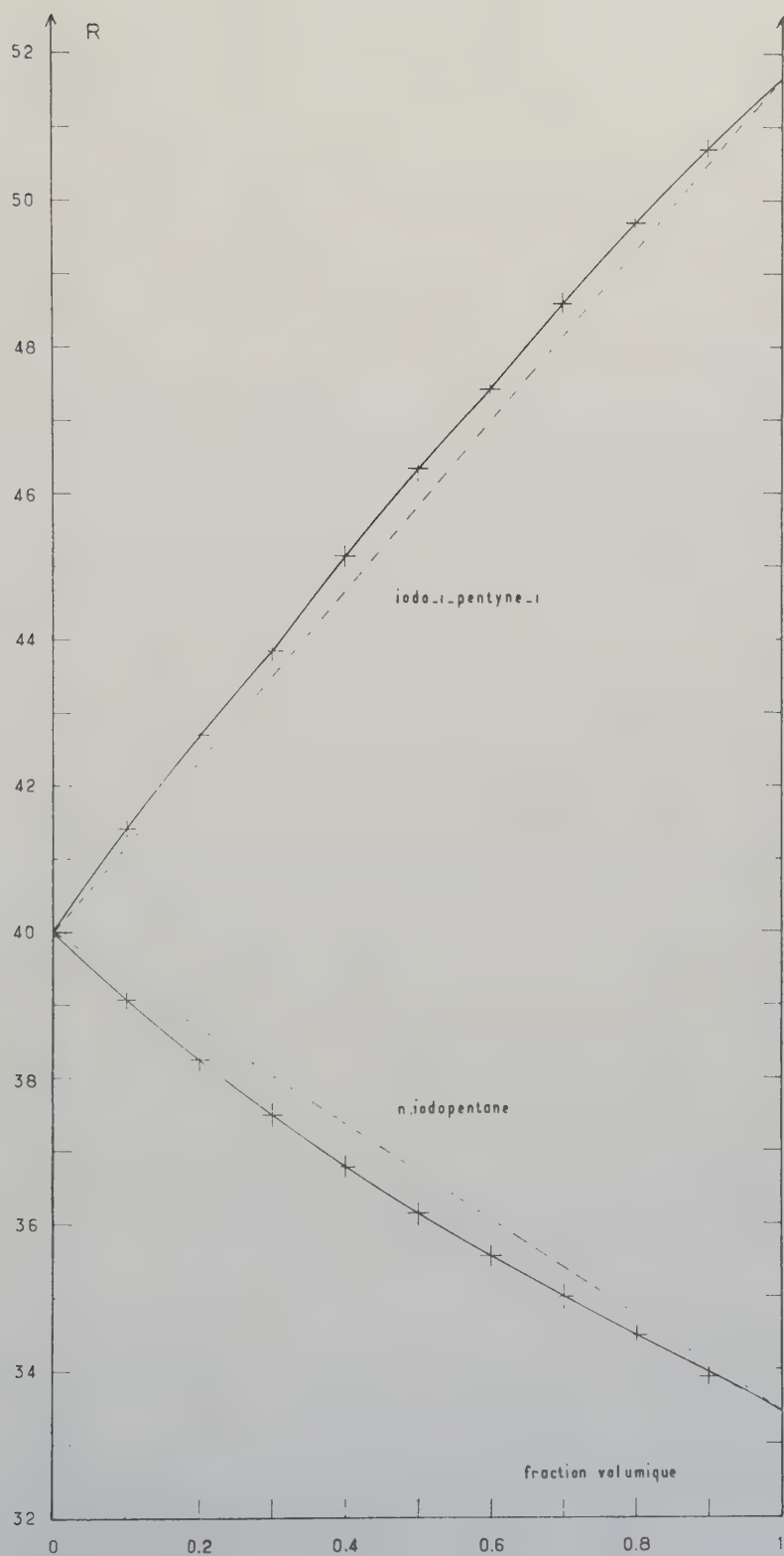


fig.17 réfraction moléculaire

EFFET DE SOLVANT DONNEUR
D'ELECTRON
SOLUTIONS DILUEES

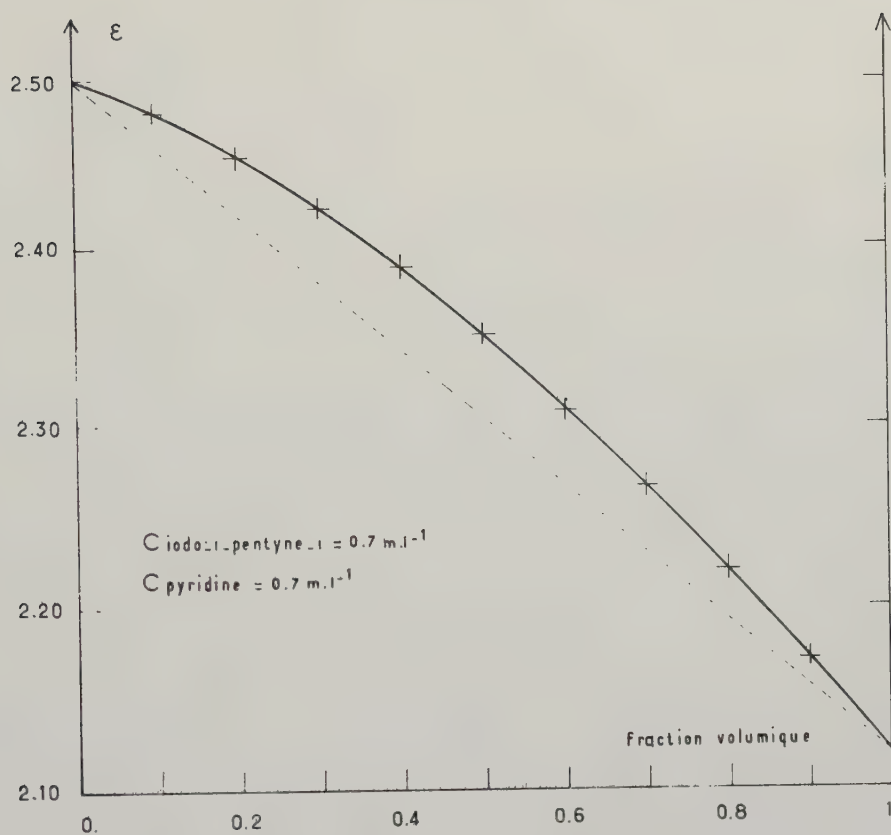


fig.19 constante diélectrique de mélanges iodo-1-pentyne-1 pyridine dans le cyclohexane

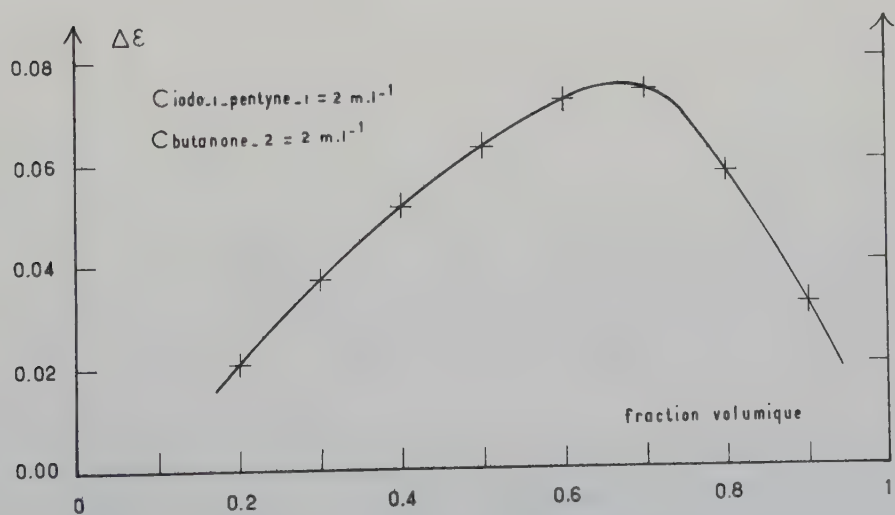


fig.20 excès de la constante diélectrique de mélanges iodo-1-pentyne-1-butane-2 dans le tétrachlorure de carbone

fig.21 et 22 variation du rapport de la polarisation au nombre de moles par unité de volume en fonction de la dilution

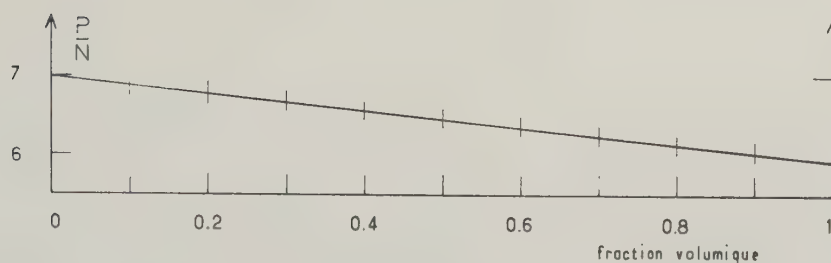


fig.21 n.iodopentane dans l'hexane

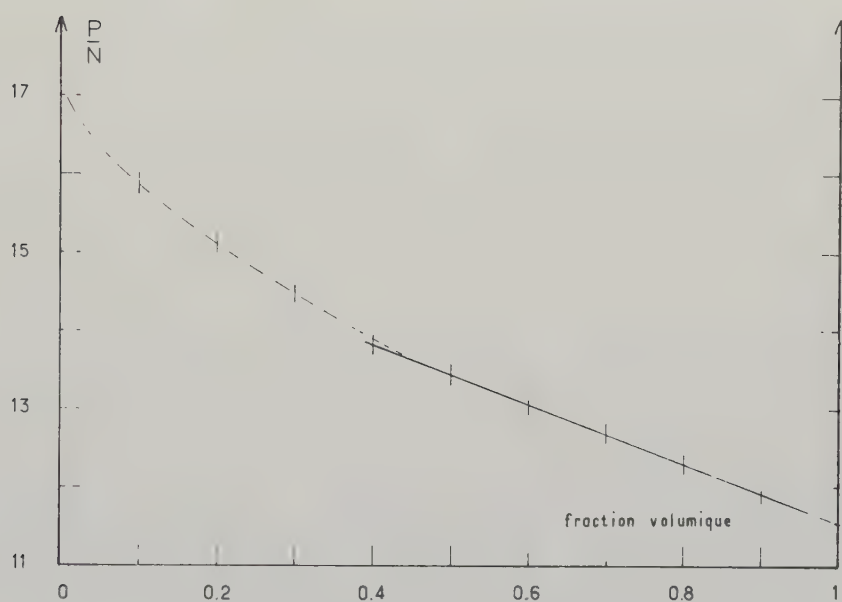


fig.22 iodo-1-pentyne-1 dans l'hexane

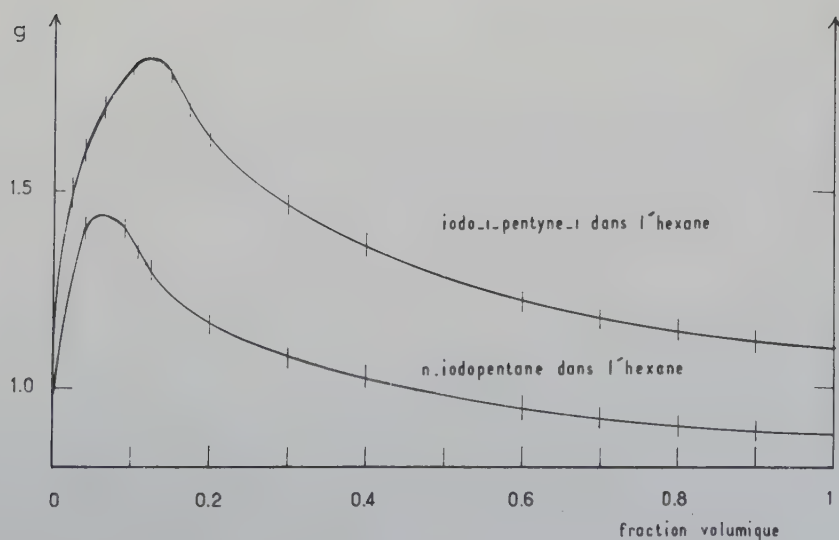


fig.23 coefficient de Fröhlich-Kirkwood

TABLEAU I

MOMENT DIPOLAIRE DE L'IODOPENTANE ET DE

L'iodo-1-pentyne-1 DANS DIVERS SOLVANTS

	Hexane	Tétrachlorure de carbone	Dioxane
Iodo-1-pentyne-1	0,72	1,14	0,49
n-Iodopentane	1,21	1,85	1,13



tions présente un écart assez faible (figure 22). Cet écart provient sans doute de la géométrie de la molécule. Le groupe $C \equiv C - X$ est linéaire : la sphère ne doit pas représenter correctement la cavité creusée par la molécule dans le solvant. Cependant l'ordre de grandeur du coefficient g de Kirkwood (26) (figure 23) montre que cette approximation est suffisante (27,28).

Les moments dipolaires sont déterminés par la méthode des pentes de Guggenheim (20,21). Ce procédé est plus précis que la méthode par extrapolation préconisée par le même auteur : on connaît déjà un point, l'origine.

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau I.

Le moment dipolaire augmente dans le tétrachlorure de carbone. Cet effet, d'ailleurs plus sensible avec le *n*-iodopentane, est attribué à la polarisation induite du solvant par le soluté (29). La diminution du moment dipolaire de l'iodo-1-pentyne-1 en passant de l'hexane au dioxanne correspond à l'intervention du complexe de transfert de charge dont la contribution au moment dipolaire serait de sens opposé à celui de la molécule halogénée libre.

II - EFFET DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE.

Les spectres d'absorption ultraviolette des halogéno-1-alcynes-1 ont été étudiés pour la première fois par Romanet et Wojtkowiak (55). Depuis diverses attributions ont été proposées pour la transition située vers les grandes longueurs d'onde (56,57) sans qu'il y ait accord entre les auteurs.

En solution dans l'heptane, l'iodo-1-pentyne-1 (255,25 μ), le *n*-iodopentane (258 μ) et l'iodure de cyanogène (242,5 μ) possèdent tous trois une bande peu intense située vers 250 μ . Il paraît utile de comparer l'influence des solvants sur le déplacement de la bande de ces trois composés. On peut espérer en effet, que les deux dérivés insaturés où l'atome d'iode est fixé sur un carbone sp , auront un comportement assez voisin. Des travaux fragmentaires ont déjà porté sur l'iodure de cyanogène (45-53), et le caractère accepteur d'électron de son atome d'iode est bien établi.

Il serait intéressant d'attribuer cette bande d'absorption ultraviolette à une transition électronique. Pour le dérivé saturé, Kimura et Nakamura (54) ont montré sans ambiguïté qu'il s'agit d'une transition $n \rightarrow \sigma^+$. En 1931, Badger et Woo (58) pensaient que cette bande correspondait dans l'iodure de cyanogène à la dissociation radicalaire de la molécule. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées en ce qui concerne les dérivés iodés acétyléniques.

a) Romanet et Wojtkowiak (55) ont suggéré la possibilité d'une transition $n \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \sigma^*$.

b) Moreau et Serre (56) qui ont étudié la structure électronique du fluore et du chloroacétylène, pensent qu'il s'agit d'une transition $\pi \rightarrow \sigma^+$.

c) Récemment Thomson et Warsop (57) attribuent cette bande à une transition $\pi \rightarrow \pi^+$.

d) Par comparaison avec les 1-halogénobenzènes qui présentent une bande entre 215 et 250 m μ (59), on peut envisager l'existence d'un transfert de charge $p \rightarrow \pi$ intramoléculaire.

Ces bandes sont sensibles à l'environnement : leur position et leur intensité varient. L'étude comparée de l'effet de solvant sur l'iodo-1-pentyne-1, le n-iodopentane et l'iodure de cyanogène donne divers renseignements sur la nature de cet effet et les propriétés des halogéno-1-alcynes-1.

En première approximation les effets de solvants sur les bandes d'absorption ultraviolette sont liés aux propriétés diélectriques du milieu en l'absence d'interactions spécifiques (19,31). Diverses théories se proposent de relier le déplacement $\Delta\bar{\nu}$ (ou $\Delta\lambda$) des transitions électroniques à la polarité des solvants (16,32-41).

Pour cette étude le choix des solvants est limité. D'une part le coefficient d'extinction molaire des transitions examinées est faible (Tableaux III, IV et V), ce qui rend nécessaire l'emploi de cuves d'un centimètre de trajet optique. D'autre part, dans ce domaine de longueurs d'onde, de nombreux solvants organiques absorbent. Une vingtaine de solvants ont été sélectionnés. Leurs caractéristiques diélectriques sont rassemblées dans le tableau II.

Les résultats concernant les trois dérivés iodés sont consignés dans les tableaux III, IV et V.

1° - Etude basée sur les propriétés diélectriques du solvant.

Le nombre d'onde de la transition est comparé à l'indice de réfraction du solvant, à sa constante diélectrique et à sa polarisation P_B . Selon Bayliss (32)

$$P_B = \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$$

Avec la constante diélectrique les corrélations recherchées sont sans intérêt pratique ou théorique. On ne distingue que les solvants "donneurs de proton". C'est ce que l'on observe également avec la polarisation. L'indice de réfraction, par contre, autorise une approche de la séparation des effets de solvant.

Pour le n-iodopentane, on distingue (figure 24) :
- les solvants apolaires et peu polarisables (a),

TABLEAU II

PROPRIETES CARACTERISTIQUES DES SOLVANTS UTILISES

N°	Solvants	n_D^{25}	ϵ^{25}	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2}$	$\frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1}$	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2}$
1	Ether fluoré cyclique	1,277	1,86	0,223	0,148	0,049
2	n-Heptane	1,3851	1,92	0,235	0,190	0,001
3	Cyclohexane	1,4235	2,015	0,254	0,203	- 0,002
4	Octyne-4	1,4228	2,20	0,286	0,203	0,031
5	Dioxanne	1,4202	2,21	0,287	0,202	0,034
6	Tétrachlorure de carbone	1,4576	2,23	0,291	0,214	0,017
7	Fréon	1,4128	2,57	0,343	0,199	0,095
8	Heptyne-1	1,4070	2,62	0,351	0,198	0,105
9	Ether éthylique	1,3508	4,42	0,533	0,177	0,317
10	Chloroforme	1,4420	4,81	0,554	0,209	0,294
11	Dichlorométhane	1,4237	8,84	0,725	0,203	0,468
12	Acétonitrile	1,3416	36,1	0,921	0,174	0,711
13	n-Pentanol	1,4030	13,9	0,311	0,198	0,564
14	n-Butanol	1,3973	17,1	0,843	0,194	0,602
15	n-Propanol	1,3835	20,1	0,864	0,189	0,630
16	Ethanol	1,3594	24,3	0,886	0,181	0,666
17	Méthanol	1,3266	32,63	0,913	0,168	0,711
18	Eau lourde	1,3272	78,25	0,963	0,168	0,761
19	Eau	1,3322	78,54	0,963	0,170	0,758
20	Di n-butyl-éther	1,3951	3,06	0,407	0,193	0,167

δ est la largeur de bande à mi-hauteur.



TABLEAU III - IODOPENTANE

EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U. V.

Solvants	λ μ	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	δ μ	δ cm^{-1}	ϵ $\frac{\text{mole-l}}{\text{l.cm}}$	$\epsilon \cdot \delta$ $\frac{10^{-18}}{\text{mole-l.l. cm}^{-2}}$	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_s - \bar{\nu}_g$ $\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{cm}^{-1}}$
Gaz	257,5	38835					+ 151
Ether fluoré	256,5	38986	32	4576	441,34	202,3	- 75
n-Heptane	258	38760	33	4661	436,96	227	- 113
Cyclohexane	258,25	38722	33	4651	501,69	233,4	+ 113
Octyne-4	256,75	38948	34	4838	539,35	261	+ 419
Dioxanne	254,75	39254	33	4775	522,07	249,3	+ 227
Tétrachlorure de carbone	256	39062	35	4998	564,94	282,4	+ 85
Fréon	257	38910	32,5	4628	529,73	245,2	+ 113
Heptyne-1	256,75	38948	32	4569	508,67	232,4	+ 227
Ether éthylique	256	39062	32,5	4663	522,91	243,9	+ 304
Chloroforme	255,5	39139	33	4748	534,21	253,6	+ 381
Dichlorométhane	255	39216	32,5	4699	514,74	241,9	+ 690
Acétonitrile	253	39525	32,5	4771	512,82	244,7	+ 113
n-Pentanol	256,75	38948	31,5	4502	519,96	234,08	+ 151
n-Butanol	256,5	38986	32,5	4645	510,14	236,96	+ 189
n-Propanol	256,25	39024	32,5	4654	507,45	236,2	+ 304
Ethanol	255,5	39139	32,5	4631	504,95	236,4	+ 381
Méthanol	255	39216	33	4767	492,2	234,6	+1165
Eau lourde	250	40000					+1125
Eau	250,25	39960	33,5	5014	145,67	73,04	

 δ est la largeur de bande à mi-hauteur.

TABLEAU IV - IODOPENTYNE

EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U.V.

Solvants	λ μ	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	δ μ	δ cm^{-1}	ϵ mole^{-1} l. cm^{-1}	$\epsilon \delta$ 10^{-4} mole.l. cm^{-2}	$\Delta \bar{\nu} = \bar{\nu}_{\text{sol}} - \bar{\nu}_{\text{g}}$ cm^{-1}
Gaz	255,25	39177					
Ether fluoré	253,75	39408	41	5890	284	167,28	231
n-Heptane	255,25	39177	42	5891	322	189,69	0
Cyclohexane	255,5	39139	42,5	6012	338	203,21	-38
Octyne-4	249,75	40040	46	6753	425	287,00	863
Dioxanne	240,75	41537	46	7244	413	299,18	2360
Tétrachlorure de carbone	251,25	39801	46	6676	436	291,07	624
Fréon	253,25	39487	42,5	6114	376	229,89	310
Heptyne-1	250,25	39960	43,5	6391	390	249,25	783
Ether éthylique	242	41322	49	7553	364	274,93	2018
Chloroforme	253,5	39448	40,5	5836	376	219,43	1681
Dichlorométhane	252,25	39643	42,5	6160	348	214,37	466
Acétonitrile	242,75	41195	43	6703	419	280,85	2018
n-Pentanol	244,75	40858	49,5	7506	354	265,71	1681
n-Butanol	243,5	41068	50,5	7717	359	277,04	1891
n-Propanol	242,5	41237	50,5	7778	366	284,67	2060
Ethanol	240,25	41623	50,5	7917	394	311,93	2446
Méthanol	239,5	41753	48,5	7682	367	281,93	2576
Eau Lourde	242	41322	49,5	7668	271	207,80	2145
Eau	242	41322	43,5	7427	315	233,95	2145

 δ est la largeur de bande à mi-hauteur.

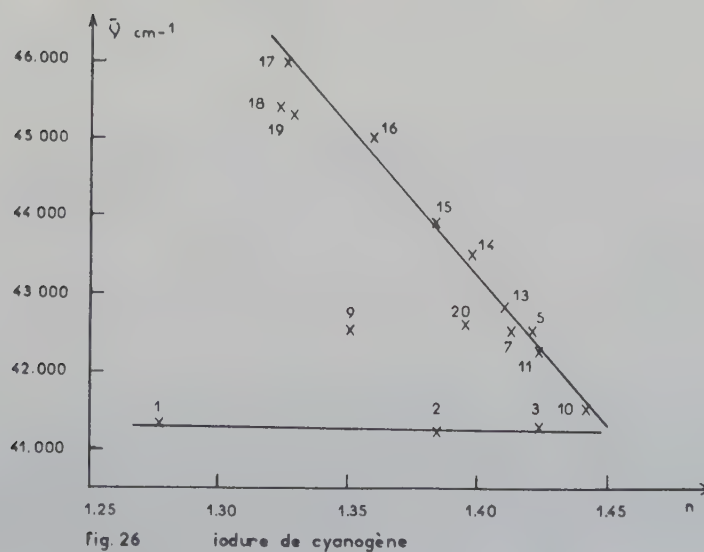
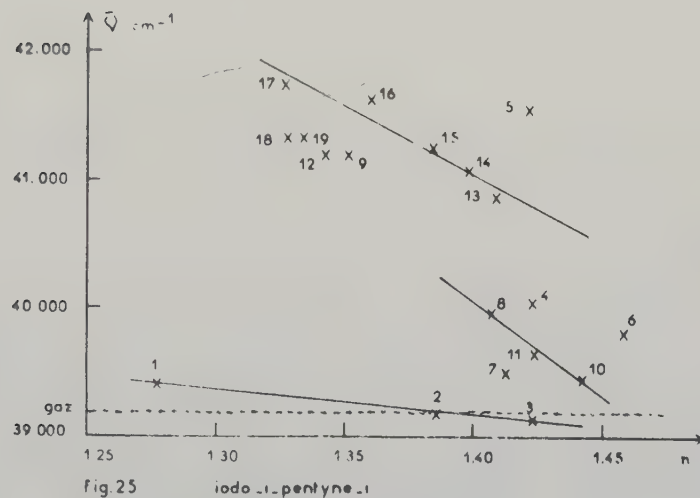
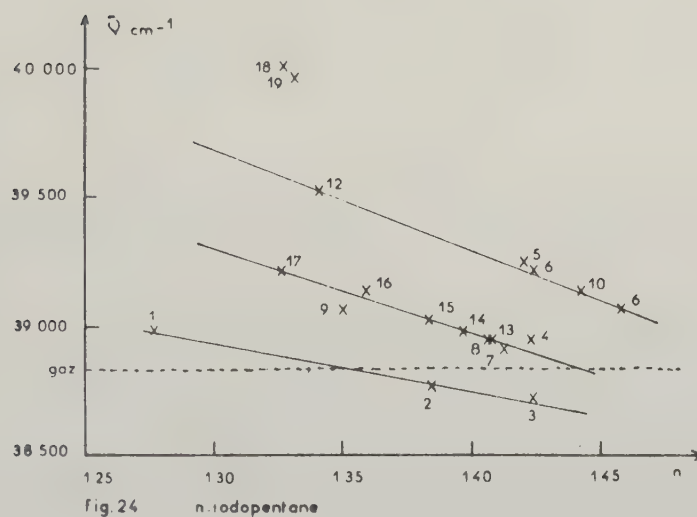
TABLEAU V - IODURE DE CYANOGENE

EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U.V.

Solvants	λ max. $\mu\mu$	$\bar{\nu}$ cm^{-1}	δ $\mu\mu$	ϵ mole $^{-1}$. cm $^{-1}$.l.	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_s - \bar{\nu}_f$ cm $^{-1}$
ICN gaz	251,5	39.760			
Ether fluoré	242	41.320	60	141	1560
n-Heptane	242,5	41.200	58	153	1440
Cyclohexane	242,25	41.250	58	163	1490
Dioxanne	235	42.550			2790
Fréon	235	42.550			2790
Ether éthylique	235	42.550			2790
Chloroforme	241	41.490			1730
Dichlorométhane	236,5	42.280	57	170	2520
n-Pentanol	233,5	42.800			3040
n-Butanol	230	43.500	57		3740
n-Propanol	228	43.860			4100
Ethanol	220	45.000			5240
Méthanol	217,5	45.980			6220
Eau lourde	220,25	45.400			5640
Eau	220,75	45.300			5540
Di-n-butyl-éther	234,5	42.630			2870

 δ est la largeur de bande à mi-hauteur

RELATION ENTRE L'INDICE DE REFRACTION DU MILIEU ET
LE NOMBRE D'ONDE D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE



- les solvants polaires ou polarisables (c),
- les solvants donneurs de proton (b),
- quelques points écarts pour le fréon, l'octyne-4, l'éther éthylique.

Pour l'iodure de cyanogène (figure 26), mis à part le point représentatif de l'éther éthylique, les points semblent s'aligner selon deux droites :

- (a) solvants apolaires,
- (b) solvants polaires et solvants donnant des interactions spécifiques (prédominance probable du type transfert de charge).

L'iédo-1-pentyne-1 semble se comporter d'une façon intermédiaire (figure 25). On retrouve le groupe des solvants apolaires (a), des solvants donnant des interactions spécifiques (b) et des solvants légèrement polaires et polarisables (c). Ces derniers apparaissent en position assez dispersée.

Plusieurs effets pouvant agir simultanément, il est difficile d'établir une classification précise des diverses interactions. Pour approfondir ce problème il faut utiliser une théorie quantitative.

2° - Application de la théorie de Mac Rae.

En 1957, Mac Rae mit au point une théorie qui tient compte quantitativement des divers types d'interactions existant entre le soluté et le solvant (35). Il utilise la méthode des perturbations limitée au second ordre pour calculer les énergies des états électroniques de la molécule solutée.

La formule de Mac Rae comprend quatre termes qui correspondent aux divers types d'interactions : dispersion ; action du dipôle soluté sur le dipôle qu'il induit dans le solvant d'une part et sur le dipôle permanent de celui-ci d'autre part ; effet quadratique de Stark.

Launay (44) a montré que, pour un grand nombre de solvants, en négligeant l'effet Stark, la formule de Mac Rae peut se réduire à l'expression suivante :

$$\Delta \bar{\nu} = (AL_0 + B) \frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1} + C \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \right) = \bar{\nu}_s - \bar{\nu}_g$$

$\bar{\nu}_s$ et $\bar{\nu}_g$ sont les nombres d'onde en solution et à l'état vapeur. A, B et C sont des constantes caractéristiques du soluté. A dépend de la transition considérée. Les longueurs d'onde moyennes pondérées sont représentées par la constante L_0 . Les coefficients B et C ont pour expression :

$$B = \frac{1}{hc} \frac{(\mu_{oo})^2 - (\mu_{ii})^2}{a^3} = 1,27 \cdot 10^{40} \frac{d}{M} |(\mu_{oo})^2 - (\mu_{ii})^2| \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$C = \frac{2}{hc} \frac{\mu_{oo}(\mu_{oo} - \mu_{ii})}{a^3} = 2,54 \cdot 10^{40} \frac{d}{M} \mu_{oo}(\mu_{oo} - \mu_{ii}) \text{ erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

μ_{oo} et μ_{ii} sont les moments dipolaires du soluté à l'état fondamental et à l'état excité.

La molécule solutée est assimilée à une sphère de rayon a .

$$a = \sqrt[3]{\frac{3M}{4\pi Nd}}$$

M et d sont la masse molaire et la densité du soluté.

Les figures 30 et 31 représentent $\Delta\bar{\nu}$ en fonction de P_B pour le *n*-iodopentane et pour l'iodo-1-pentyne-1.

Un segment de droite passe par les points figuratifs des solvants inertes (a) (alcane, cyclohexane). Il représente la contribution à l'effet total des forces de dispersion et des interactions entre le dipôle du soluté et le dipôle qu'il induit dans le solvant. Soit $\Delta\bar{\nu}_{ap}$ cette contribution. L'effet complémentaire $\Delta\bar{\nu}_p$ est mesuré par l'écart à cette droite (a) (Tableau VI)

$$\Delta\bar{\nu}_p = \Delta\bar{\nu} - \Delta\bar{\nu}_{ap}$$

En l'absence d'interactions spécifiques, l'écart $\Delta\bar{\nu}_p$ est sensiblement une fonction linéaire de la polarisation d'orientation P_O (figures 33 et 34)

$$P_O = \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right)$$

La pente C de cette droite permet de calculer le moment dipolaire du soluté à l'état excité (μ_{ii}), pourvu qu'il soit connu à l'état fondamental (μ_{oo}). (Tableau VI). A partir de la valeur de μ_{ii} on peut déterminer B . Cette constante B est la pente de la droite représentant les interactions dipolaires (b) sur les figures 30 et 31).

Le terme de dispersion AL_O est déduit des résultats précédents. C'est la pente du segment (c) (figures 30 et 31).

3° - Discussion.

La contribution des interactions entre les dipôles permanents du soluté et du solvant au déplacement de la bande d'absorption des dérivés iodés

SEPARATION DES EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U.V.

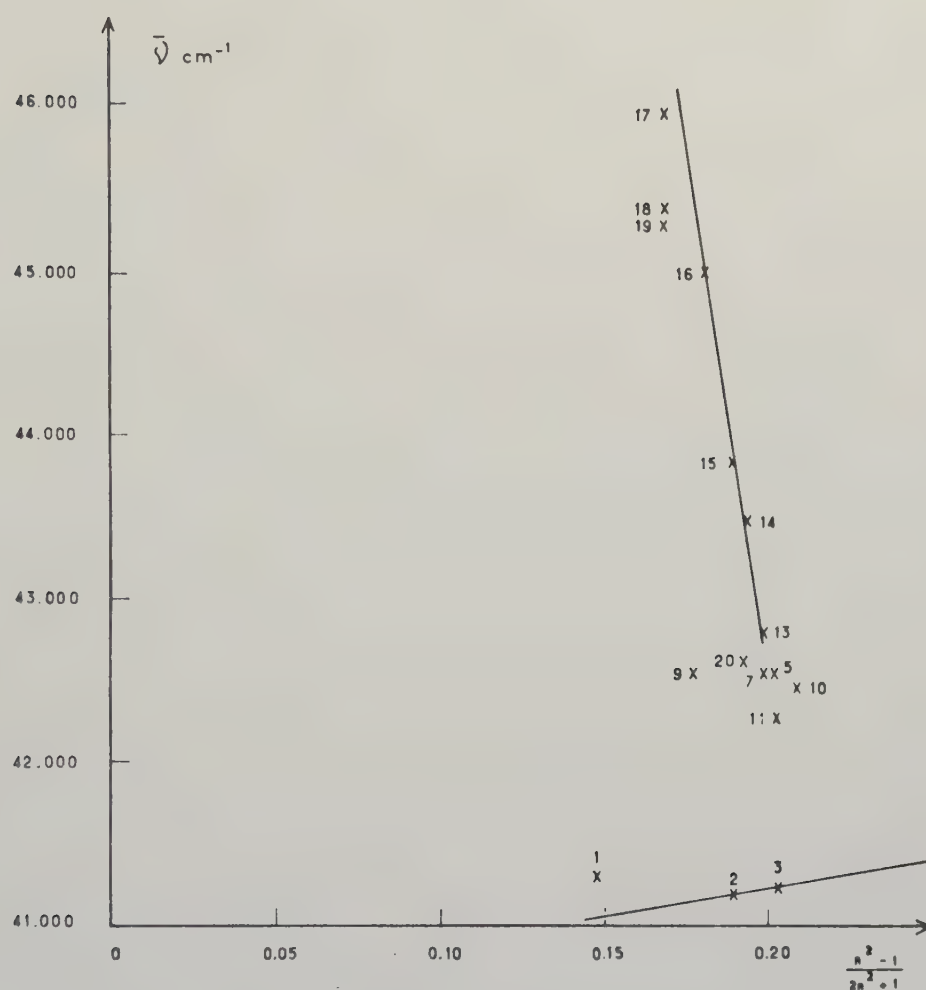


fig.27 iodure de cyanogène

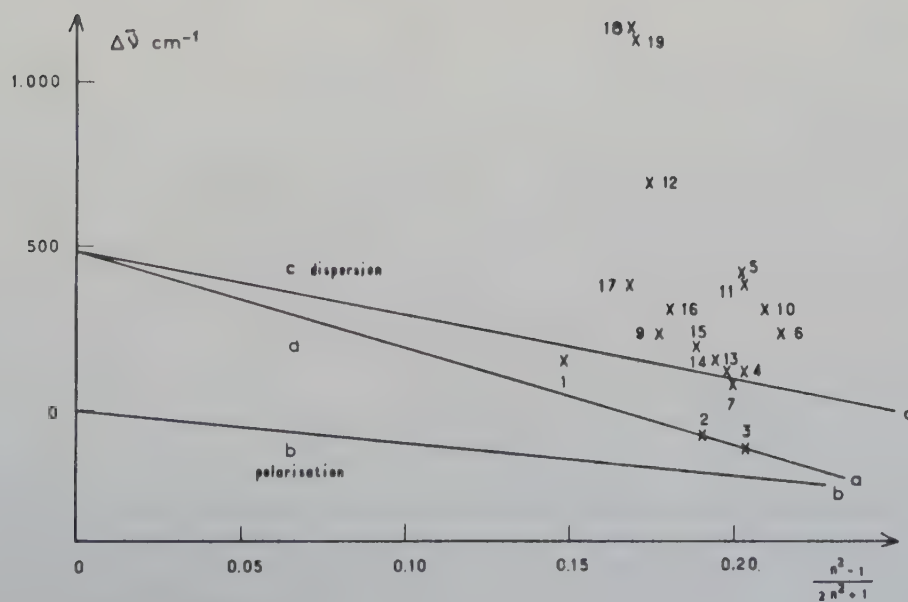


fig.28 n-iodopentane

SEPARATION DES EFFETS DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U.V.

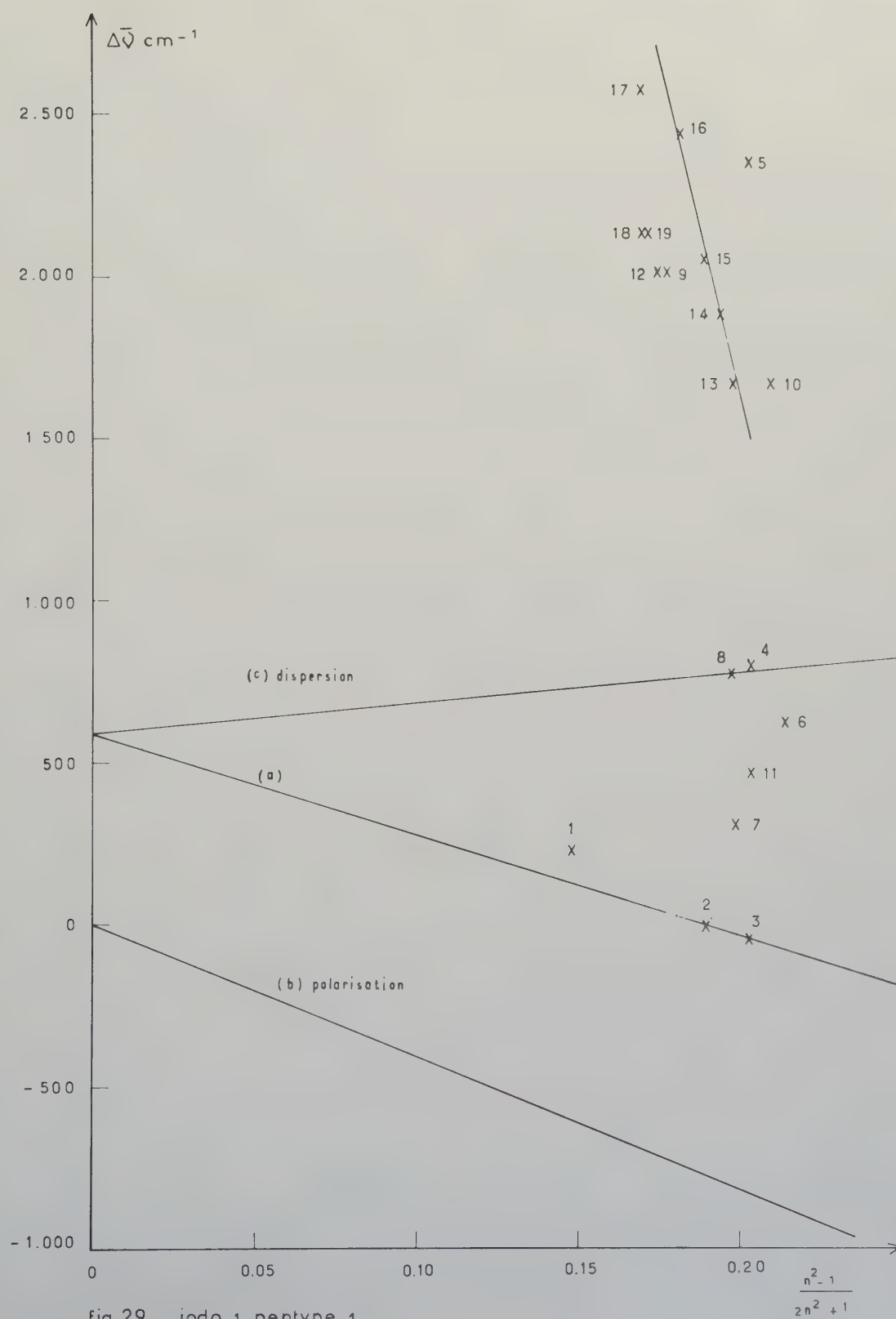


fig.29 iodo-1-pentyne-1

EFFET DE SOLVANT EN SPECTROSCOPIE U.V.
APPLICATION DE LA THEORIE DE MAC RAE

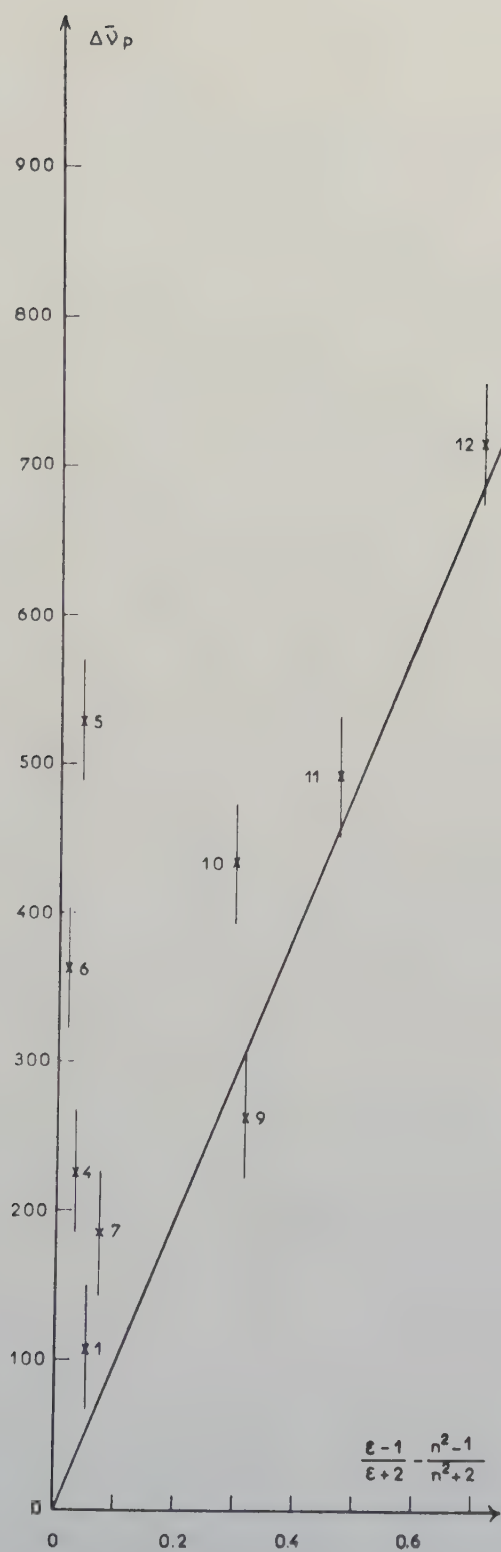


fig. 30 n-iodopentane

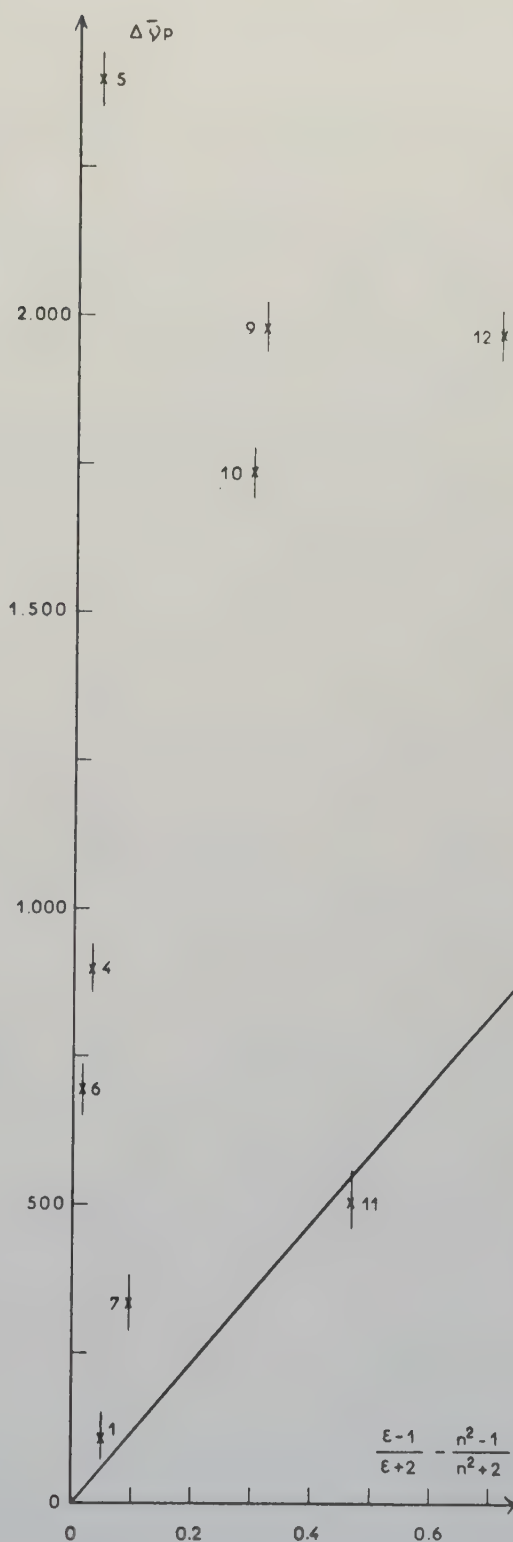


fig. 31 iodo-1-pentyne-1

TABLEAU VI

APPLICATION DE LA THEORIE DE MAC RAE

GLISSEMENTS DE FREQUENCES

Solvants	n-Iodopentane		Iodo-1-pentyne-1	
	$\Delta \bar{\nu}_{ap} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_p \text{ cm}^{-1}$	$\Delta \bar{\nu}_{ap} \text{ cm}^{-1}$	$\bar{\nu}_p \text{ cm}^{-1}$
Ether fluoré	+ 43	108	+ 123	108
Octyne-4	- 113	226	- 38	901
Dioxanne	- 110	529	- 35	2395
Tétrachlorure de carbone	- 146	373	- 69	693
Fréon	- 101	186	- 26	336
Ether éthylique	- 36	263	+ 38	1980
Chloroforme	- 132	435	- 55	1736
Dichlorométhane	- 113	494	- 38	504
Acétonitrile	- 28	718	+ 47	1971
C $\text{erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	1013		1080	
μ_i Debye	- 3,42		- 6,19	
B $\text{erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	- 995		- 4105	
AL _o $\text{erg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	- 190		+ 950	

saturés aliphatiques ou acétyléniques est du même ordre de grandeur. Les valeurs du coefficient C sont très proches. Par contre, les forces de dispersion et les interactions entre le dipôle du soluté et les dipôles qu'il induit dans le solvant ont une importance très différente. (AL_0 et B - Tableau VI). La dispersion de l'iodo-1-pentyne-1 fait intervenir des forces plus grandes que celle du n-iodopentane. Cette différence apparaît également quand on mesure leur moment dipolaire dans un solvant inerte (figures 22 et 23). Certaines molécules d'iodo-1-pentyne-1 s'orientent parallèlement entre elles (figure 23), et il en résulte une cohésion accrue de ce composé à l'état liquide.

Au cours de la transition, la variation du moment dipolaire des dérivés halogénés est grande. Leur polarité change de signe. Ce comportement serait caractéristique d'après Bakhshiev des transitions $n \rightarrow \pi^+$ et $n \rightarrow \sigma^+$ (36). Les contraintes dues à la cage solvant sont les plus grandes avec l'iodo-1-pentyne-1. C'est en effet pour ce composé que le moment dipolaire varie le plus. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par mesure diélectrique : le dérivé acétylénique est sensible aux solvants qui peuvent délocaliser ses électrons. Il est aussi le plus polarisable.

En conclusion, il ne semble pas qu'il soit facile à partir des résultats obtenus de faire une attribution définitive pour la bande des iodo-1-alcynes-1 située vers 250 μ . Par contre l'interprétation des effets de solvants montre une différence de comportement entre le n-iodopentane d'une part et les deux dérivés insaturés de l'autre, surtout en ce qui concerne les forces de dispersion et leurs interactions spécifiques avec les solvants oxygénés.

- 1 - J. HURVIC.
Conférences de l'Académie Polonaise des Sciences.
Fascicule 23.
- 2 - D. DECROOCQ et J.C. JUNGER.
C.R. Acad. Sci. Fr. (1961), 10, 1454.
- 3 - D. DECROOCQ.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1964), 1, 127.
- 4 - K. KIMURA et R. FUJISHIRO.
Bull. Chem. Soc. Japan (1959), 32, 433.
- 5 - C.G. MILLER et O. MAASS.
Canad. J. Chem. (1960), 38, 9, 1606.
- 6 - J. GERBIER.
Thèse. Poitiers (1964).
- 7 - T. GRANSTAD.
Act. Chem. Scand. (1962), 16, 807.
- 8 - F.M. ARSHID, G.H. GILES, E.C. MELURE, A. OGILVIE et
T.J. ROSE.
J. Chem. Soc. (1955), 67.
- 9 - J. BARRIOL et A. WEISSBECKER.
C.R. Acad. Sci. (1964), 259, 2831.
- 10 - J. BARRIOL et A. WEISSBECKER.
J. Chimie Phys. (1965), 623.
- 11 - M. KASHA.
Discuss. Faraday Soc. (1950), 9, 14.
- 12 - H. Mc CONNELL.
J. Chem. Phys. (1952), 20, 700.
- 13 - N.S. BAYLISS.
J. Chem. Phys. (1950), 18, 292.
- 14 - N.S. BAYLISS et E.G. MAC RAE.
J. Phys. Chem. (1954), 58, 1002.
- 15 - E.G. MAC RAE.
J. Phys. Chem. (1957), 61, 562.

- 16 - N.G. BAKHSHIEV.
Opt. and Spectr. (1961), 10, 379.
- 17 - P. JOB.
Ann. Chimie (1928), 9, 113.
- 18 - E.A. GUGGENHEIM.
Trans. Far. Soc. (1949), 45, 714.
- 19 - C.J.F. BÖTTCHER.
Theory of electric polarisation. Elsevier.
Amsterdam (1952).
- 20 - E.A. GUGGENHEIM.
Trans. Faraday Soc. (1948), 45, 714.
- 21 - E.A. GUGGENHEIM.
Trans. Faraday Soc. (1950), 47, 573.
- 22 - W. HÜCKEL.
Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie.
Leipzig (1935).
- 23 - J. SYRKIN et M. DIATKINA.
Structure of molecules and the chemical bond.
Londres (1950).
- 24 - K. TOYODA et W.B. PERSON.
J. Amer. Chem. Soc. (1966), 88, 1629.
- 25 - A. WEISBECKER.
J. Chimie Physique (1969), 66, 1442.
- 26 - J.C. KIRKWOOD.
J. Chem. Phys. (1939), 7, 911.
- 27 - G. OSTER.
J. Amer. Chem. Soc. (1946), 68, 2036.
- 28 - P. HUYSKENS et F. CRACCO.
Bull. Soc. Chim. Belg. (1960), 69, 422.
- 29 - C.P. SMYTH.
Dielectric behavior and structure. Mc Graw-Hill.
New-York (1955).
- 30 - M.E. BAUR, D.A. HORSMA, C.M. KNOBLER, P. PEREZ.
J. Phys. Chem. (1969), 73, 641.
- 31 - L. ONSAGER.
J. Amer. Chem. Soc. (1936), 58, 1486.
- 32 - N.S. BAYLISS.
J. Chem. Phys. (1950), 18, 292.
- 33 - N.S. BAYLISS et E.G. MAC RAE.
J. Phys. Chem. (1954), 58, 1002.
- 34 - Y. OOSHIKA.
J. Phys. Soc. Japan (1954), 9, 594.
- 35 - E.G. MAC RAE.
J. Phys. Chem. (1957), 61, 562.
- 36 - N.G. BAKHSHIEV.
Opt. and Spectr. (1966), 20, 335.
- 37 - E. LIPPERT.
Angew. Chem. (1961), 73, 695.

- 38 - L. BILOT et A. KAWSKI
Z. Naturforschg. (1962), 17a, 621.
- 39 - T. ABE.
Bull. Chem. Soc. Japan (1965), 38, 1314.
- 40 - M.E. BAUR et M. NICOL.
J. Chem. Phys. (1966), 44, 3337.
- 41 - M. NICOL, J. SWAIN, Y.Y. SHUM, R. MERIN et R.H.H. CHEN.
J. Chem. Phys. (1968), 48, 3587.
- 42 - C. REICHARDT.
Angew. Chem. (1964), 4, 29.
- 43 - S. BROWNSTEIN.
Canad. J. Chem. (1960), 38, 1590.
- 44 - G. LAUNAY et B. WOJTKOWIAK.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 9, 3036.
- 45 - A.G. SMITH et W. GORDY.
Phys. Rev. (1948), 74, 370.
- 46 - R.N. HASZELDINE.
J. Chem. Soc. (1954), 4145.
- 47 - W.B. PERSON et A. POPOV.
J. Amer. chem. Soc. (1959), 81, 273.
- 48 - W.B. PERSON et R.E. BUCKLES.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 29.
- 49 - E. AUGDAHL et P. KLAEBOE.
Acta. Chim. Scand. (1964), 18, 18.
- 50 - W.J. LAFFERTY et R. TOTH.
J. Chem. Phys. (1965), 43, 2063.
- 51 - K.F. PURCELL.
J. Amer. Chem. Soc. (1967), 89, 247.
- 52 - Y. VINCENT.
D.E.S. Nantes (1967).
- 53 - G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK.
J. Chim. Phys. (1968), 10, 1807.
- 54 - K. KIMURA et S. NAGAKURA.
Spectrochim. Acta (1961), 17, 166.
- 55 - R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK.
C.R. Acad. Sci. (1960), 250, 2865.
(1960), 250, 3305.
- 56 - C. MOREAU et J. SERRE.
Theoret. Chem. Acta. (Berl.) (1964), 2, 40.
- 57 - R. THOMSON et P.A. WARSOP.
Trans. Far. Soc. (1969), 65, 2806.
- 58 - R.M. BADGER et WOO.
J. Amer. Chem. Soc. (1931), 53, 2572.
- 59 - A.I. SCOTT.
Ultraviolet Spectra. Pergamon Press (1964).
- 60 - C. CLEMENT et C. MALAVAL.
Bull. Soc. Chim. Fr. (1969), 66, 1161.

CHAPITRE II

ASSOCIATIONS PAR TRANSFERT DE CHARGE

INTRODUCTION.

Depuis quelques années, un grand nombre de travaux ont porté sur les complexes de transfert de charge que forment les dérivés halogénés avec les donneurs d'électron (1-20). Ces études se rapportent plus particulièrement aux composés aromatiques (7,21,22), aux amines (23,24), au dioxanne (25), aux composés phosphorylés (26,27), sulfurylés (28,29) carbonylés (34-43), aux nitriles (30,31), aux sulfoxydes (32,33).

De ce qui précède, on peut penser que l'atome d'iode de l'iodo-1-pentyne-1 possède un pouvoir accepteur d'électron (44). C'est ce qu'il importe de démontrer dans ce chapitre.

I - MISE EN EVIDENCE DES COMPLEXES.

Des complexes peuvent s'établir par transfert d'électron de la molécule donneur vers l'atome d'halogène accepteur. L'étude théorique en a été faite en particulier par Mulliken (45-48). Les vibrations du donneur d'électron (36,49-51) ou celles de l'accepteur (9,11,13,14) sont perturbées par la formation de telles associations moléculaires.

L'action de l'iodure de cyanogène de l'iodo-1-pentyne-1 et du n-iodopentane sur des donneurs d'électron possédant les groupements carbonyle, phosphoryle et sulfoxyde a été examinée par spectroscopie d'absorption infrarouge. L'influence des éthers sur la transition électronique située vers 250 m μ pour les deux premiers composés a également été étudiée. Une comparaison est établie avec les halogénures mixtes IBr et ICl qui possèdent un caractère accepteur d'électron très marqué.

A - Groupement carbonyle des cétones.

Une quantité fixe de cétone est dissoute dans un solvant constitué par le dérivé iodé, à une concentration variable dans un solvant inerte (tétrachlorure de carbone ou sulfure de carbone). Les spectres infrarouges de ces solutions mettent en évidence un dédoublement de la bande d'absorption du donneur d'électron. (Tableau I). L'une correspond au vibreur $\nu_{C=O}$ libre. L'autre, située à une fréquence plus petite appartient à ce même vibreur engagé dans un complexe de transfert de charge.

Un transfert d'électron de l'atome d'oxygène vers l'iode augmente la densité relative d'électrons π sur le groupement carbonyle. Selon Yamada et Kozima (52) un calcul par la méthode des orbitales moléculaires montre qu'une augmentation de densité π s'accompagne d'une diminution de la constante de force du vibreur $\nu_{C=O}$ et donc de son nombre d'onde d'absorption.

Le léger déplacement de $\bar{\nu}_{C=O}$ observé avec le n-iodopentane est dû seulement à un effet de champ : il n'y a pas dédoublement de bande et la relation KBM (76) est respectée.

D'après le tableau I, l'iodo-1-pentyne-1 est faiblement accepteur d'électron. La qualité d'accepteur d'électron croît dans l'ordre



Les cétones sont relativement plus faibles donneurs d'électron. Par contre, les associations moléculaires sont particulièrement stables avec les amides, le diméthylsulfoxyde et l'oxychlorure de phosphore.

B - Groupement carbonyle des amides.

La structure hybride des amides fait prévoir deux sites possibles de fixation des accepteurs d'électron : les atomes d'azote (53,54) ou d'oxygène (15,36,55-61). La distinction est maintenant bien établie (41,62) : un déplacement de la bande amide I vers les bas nombres d'onde, accompagné d'un glissement en sens inverse des bandes amide II et III correspond à un transfert de charge utilisant les électrons libres de l'oxygène.

Plusieurs auteurs se sont penchés sur le problème de l'attribution des bandes d'absorption infrarouge des amides (59,63-65,40,66,67).

1° - Etude du N,N-diéthylacétamide.

Deux régions du spectre d'absorption de l'amide sont particulière-

TABLEAU I

VIBRATIONS DE VALENCE DES GROUPEMENTS CARBONYLE, PHOSPHORYLE ET SULFURYLE

EN PRESENCE DE COMPOSES HALOGENES

DONNEURS D'ELECTRONS Vibrateurs $\nu_{C=O}$, $\nu_{S=O}$ ou $\nu_{P=O}$	n-Iodopentane			Iodo-1-pentyne-1			ICN			IBr			ICl		
	$\bar{\nu}_l$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_l$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_l$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_l$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_l$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\bar{\nu}$ cm ⁻¹
Acétone	1718,5	1717	1,5	1718,5	1713,5	5	1713,5	1707	11,5	1713	1695	23	1718	1690,5	28,5
Acétophénone	1692	1695,5	2,5	1692	1680	6,5	1692	1673	19	1691,5	1659	32,5	1691,5	1654	37,5
Méthyl-éthyl cétone	1721			1721	1715	6	1721	1708	13						
Cyclohexanone	1717			1717	1709	8	1717	1700	17						
N,N-Diméthylformamide	1688	1684	4	1688	1677	11	1687	1668	19						
Ethyl acétamide	1687	1687	0	1687	1672	15	1687	1655	32				1687	1648	39
POCl ₃	1305,5	1303	2,5	1305,5	1293	12,5	1305,5	1290	15,5						
Diméthylsulfoxyde	1072			1072	1060	12	1072	1036	36				1072	1011	61

Le solvant utilisé est le tétrachlorure de carbone, sauf pour le diméthylsulfoxyde où le sulfure de carbone a été employé.

Les concentrations en n-iodopentane ou en iodo-1-pentyne-1 sont d'environ 1 mole.l⁻¹.

Les concentrations en iodure de cyanogène, chlorure et Bromure d'iode sont d'environ 0,05 mole.l⁻¹.

Les concentrations en donneurs d'électron sont de 0,02 mole.l⁻¹.

TABLEAU II

MODIFICATIONS DU SPECTRE D'ABSORPTION INFRAROUGE DU N-METHYLACETAMIDE EN PRESENCE D'iodo-1-PENTYNE-1 OU D'iodure DE CYANOGENE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE.

N-Méthylacétamide dans CCl ₄ (C = 0,4 mole.l ⁻¹)	M.A.A. dans CCl ₄ en présence d'Iodo-1-pentyne-1 à raison de 2 moles.l ⁻¹	M.A.A. dans CCl ₄ en présence d'I - C ≡ N à raison de 0,4 mole.l ⁻¹	
1301	{ 1299	{ 1299,5	Amide III { ν C - N δ NH dans le plan ν CH ₃ - C
1372	1278	1280	
1413,5	1370,5	1371,5 (**)	δ S CH ₃ - C
1433	1412,5	1413 (*)	δ S CH ₃ - N
1447	1432	1433	δ a CH ₃ - C
{ 1566 (ν_a)	1447	1447	δ a CH ₃ - N
{ 1530 (ν_l)	{ 1570 (ν_a)	{ 1563 (ν_a)	{ δ NH dans le plan ν C - N
1682	{ 1537 (ν_l)	{ 1545 (ν_l)	Amide II
{ 1656 (ν_a)	{ 1675		Amide I ν C = O
	{ 1664 (ν_a)	1653 (ν_a)	
3105	3107	3110	ν NH associé
3230	3230	3230	Premier harmonique de ν C = O associé
3304	3312	3310	ν NH associé
3370		3360	Premier harmonique de ν C = O libre
3474	3430		ν NH associé sur C ≡ N
	3470	3470	ν NH libre

(*) Augmentation de l'intensité.

(**) Diminution de l'intensité.

fig.1 Bande amide I du N.N.diéthylacétamide en présence d'iodure de cyanogène dans le tétrachlorure de carbone

$C_{DEA} = 0.021 \text{ mole.l}^{-1}$ $d = 0.439 \text{ mm}$

- | | |
|---|---|
| 1. $C_{IC\equiv N} = 0.015 \text{ mole.l}^{-1}$ | 2. $C_{IC\equiv N} = 0.012 \text{ mole.l}^{-1}$ |
| 3. $C_{IC\equiv N} = 0.009 \text{ mole.l}^{-1}$ | 4. $C_{IC\equiv N} = 0.006 \text{ mole.l}^{-1}$ |
| 5. $C_{IC\equiv N} = 0.003 \text{ mole.l}^{-1}$ | 6. $C_{IC\equiv N} = 0 \text{ mole.l}^{-1}$ |

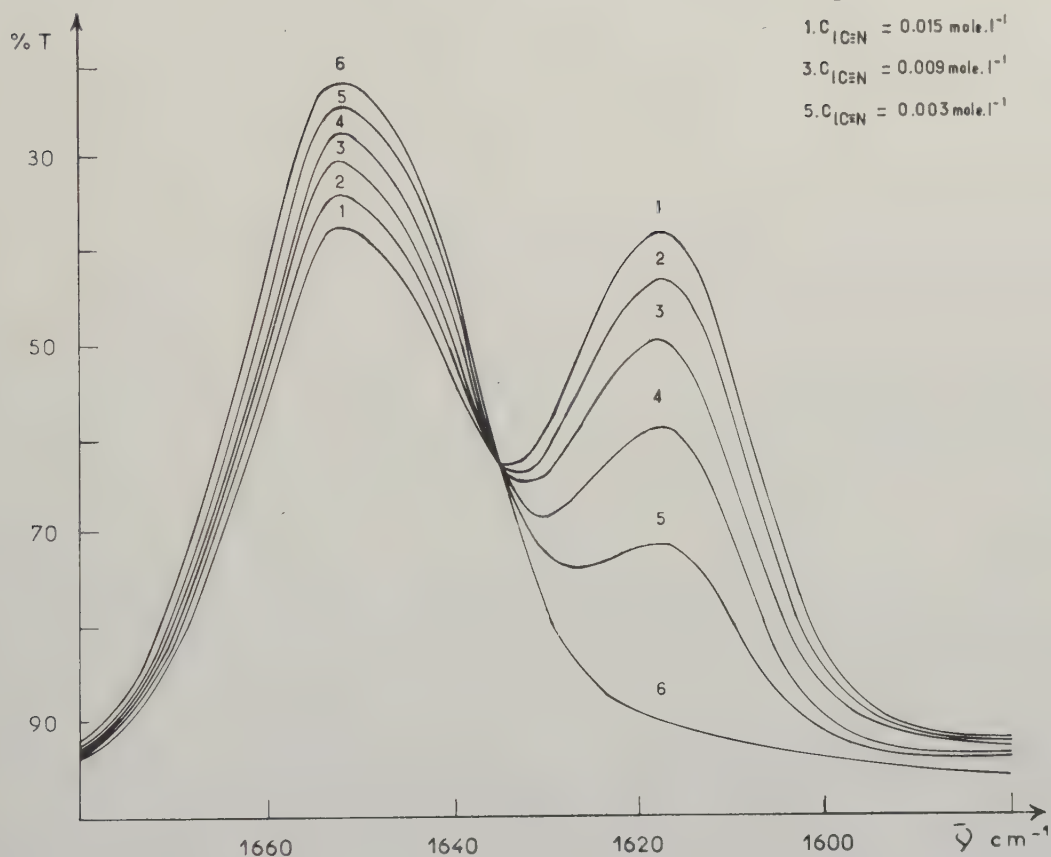
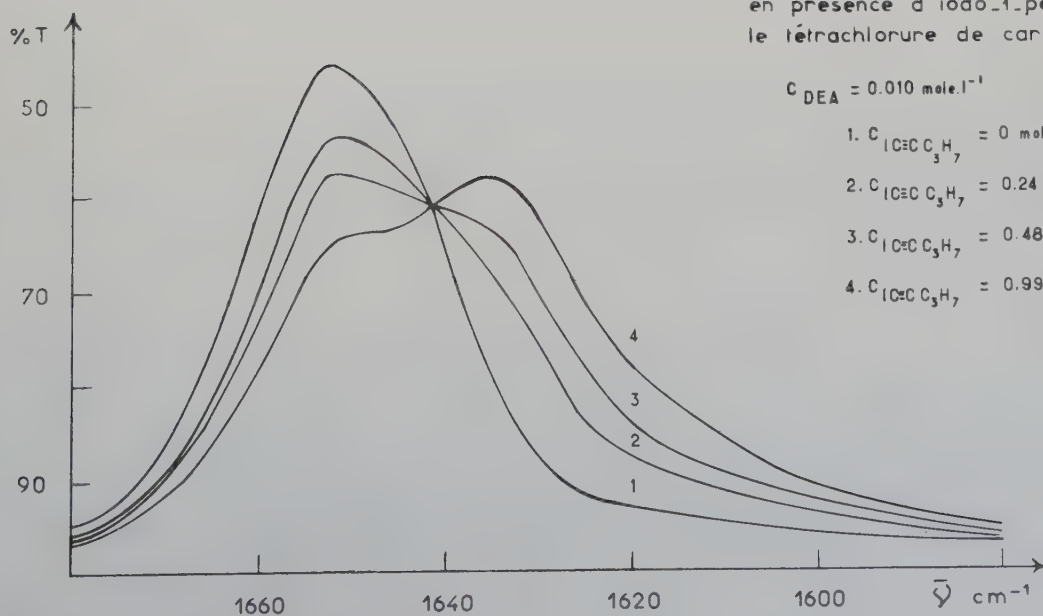


fig.2 Bande amide I du N.N.diéthylacétamide en présence d'iodo-1.pentyne-1 dans le tétrachlorure de carbone

$C_{DEA} = 0.010 \text{ mole.l}^{-1}$ $d = 0.439 \text{ mm}$

- | |
|---|
| 1. $C_{IC\equiv C_3H_7} = 0 \text{ mole.l}^{-1}$ |
| 2. $C_{IC\equiv C_3H_7} = 0.24 \text{ mole.l}^{-1}$ |
| 3. $C_{IC\equiv C_3H_7} = 0.48 \text{ mole.l}^{-1}$ |
| 4. $C_{IC\equiv C_3H_7} = 0.99 \text{ mole.l}^{-1}$ |



ment sensibles à la présence des deux acides de Lewis. L'une, où se trouve le vibreur couplé ν_{C-N} , va de 1 400 à 1 500 cm^{-1} . L'autre, allant de 1 550 à 1 700 cm^{-1} , correspond principalement au vibreur $\nu_{C=O}$. Elle a fait l'objet d'une étude particulière en présence d'iodure de cyanogène (figure 1) et d'iodo-1-pentyne-1 (figure 2).

L'absence de tout épaulement sur le flanc situé vers les grands nombres d'onde du vibreur $\nu_{C=O}$ libre et l'existence d'un point isobestique situé vers les bas nombres d'onde par rapport au $\nu_{C=O}$ libre (figures 1 et 2) confirment que les amides s'associent avec les deux dérivés iodés par l'intermédiaire de la fonction carbonyle, en donnant un complexe simple du type 1-1. Ce résultat est en accord avec les considérations théoriques de Niedzielski et coll. (68) qui ont appliqué la méthode de calcul des orbitales moléculaires de Hückel au système d'électrons π des amides et ont montré qu'il y a délocalisation électronique vers l'atome d'oxygène.

2° - Comparaison aux esters.

Le spectre de l'acétate d'éthyle a été enregistré entre 830 et 1 800 cm^{-1} , en présence d'iodo-1-pentyne-1 et d'iodure de cyanogène, en solution dans le tétrachlorure de carbone. Les vibreurs $\nu_{C=O}$ associés apparaissent respectivement à environ 10 et 20 cm^{-1} plus bas que le vibreur libre, et le nombre d'onde $\bar{\nu}_{C-O}$ augmente d'environ 10 cm^{-1} dans le complexe. Les amides se comportent vis-à-vis des deux dérivés iodés comme les esters mais l'interaction est de moins forte énergie pour ces derniers ; contrairement à l'atome d'azote de l'amide, l'effet inductif du groupement OR limite la possibilité de provoquer une délocalisation des électrons π .

3° - Etude du N-méthylacétamide.

Récemment un important travail a été publié sur l'autoassociation et les associations du N-méthylacétamide par liaison hydrogène en solutions diluées (40). Il paraît intéressant d'examiner le comportement de solutions plus concentrées (quelques dixièmes de mole par litre), où l'amide partiellement autoassocié est en présence des dérivés iodés accepteur d'électron (Tableau II).

a) Bandes Amide I, II et III.

Pour une solution à 0,2 mole l^{-1} dans le tétrachlorure de carbone, les trois bandes Amide I, II et III apparaissent sous leur forme associée respectivement à 1 656, 1 566 et 1 301 cm^{-1} . Les trois bandes des vibreurs libres correspondants ne se manifestent que sous forme d'épaulements situés respectivement à 1 682, 1 530 et 1 256 cm^{-1} .

L'addition d'iodure de cyanogène ou d'iodo-1-pentyne-1 diminue l'intensité des bandes d'autoassociation par liaison hydrogène, tandis qu'apparaissent de nouvelles vibrations dues au complexe par transfert de charge. Leurs maximums d'absorption sont situés à $1\ 653$, $1\ 563$, $1\ 280\text{ cm}^{-1}$ en présence d'iodure de cyanogène et à $1\ 670$, $1\ 560$, $1\ 278\text{ cm}^{-1}$ en présence d'iodo-1-pentyne-1. Les positions des vibreurs libres subissent un léger déplacement à cause de la nouvelle superposition des bandes associées.

b) Vibreurs $\nu_{\text{N-H}}$.

La concentration de $0,4\text{ mole l}^{-1}$ employée ne laisse subsister qu'une très faible proportion de vibreur $\nu_{\text{N-H}}$ libre à $3\ 474\text{ cm}^{-1}$. Le vibreur $\nu_{\text{N-H}}$ autoassocié apparaît à $3\ 304\text{ cm}^{-1}$ (figure 3).

En présence d'iodure de cyanogène ou d'iodo-1-pentyne-1 l'importance de cette dernière bande diminue et son maximum apparent se déplace vers les grands nombres d'onde : l'autoassociation est empêchée par la formation du complexe de transfert de charge, et le premier harmonique de la bande amide I associée varie selon la nature de l'association, ce qui explique la modification du spectre dans cette région (figure 3). Il se forme en outre, entre l'amide et chacun des dérivés iodés une liaison hydrogène entre le groupement N-H et les fonctions éthyne ou nitrile. Pour des solutions faiblement concentrées en amide ($0,005\text{ mole l}^{-1}$) dans un solvant mixte constitué de tétrachlorure de carbone et d'iodo-1-pentyne-1 ou d'iodure de cyanogène on observe dans le premier cas un élargissement de la bande $\nu_{\text{N-H}}$ et dans le deuxième cas, une bande nouvelle qui apparaît vers $3\ 420\text{ cm}^{-1}$ lorsque la concentration en dérivé iodé augmente.

Enfin la fréquence de la vibration $\nu_{\text{N-H}}$ passe de $3\ 474\text{ cm}^{-1}$ dans le tétrachlorure de carbone à $3\ 740\text{ cm}^{-1}$ quand le complexe de transfert de charge se forme. Simultanément son coefficient d'extinction moléculaire est exalté. Une telle diminution de la fréquence avait déjà été signalée pour le complexe trichlorure de Bore-N-méthylacétamide (58). Elle avait été attribuée à un allongement de la liaison N-H. L'exaltation de l'intensité, qui correspond à une variation plus grande du moment dipolaire, confirmerait cette interprétation.

c) Autres bandes.

L'intensité des bandes $\delta_s\text{ CH}_3\text{-N}$ et $\delta_s\text{ CH}_3\text{-C}$ situées à $1\ 413$ et $1\ 372\text{ cm}^{-1}$, varie beaucoup lors de la formation du complexe avec l'iodure de cyanogène (le plus polaire des deux dérivés iodés), alors que les autres bandes situées dans la région 850 et $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ ne subissent que peu son influence. Une telle variation s'explique par la perturbation de la polarité de ces liaisons

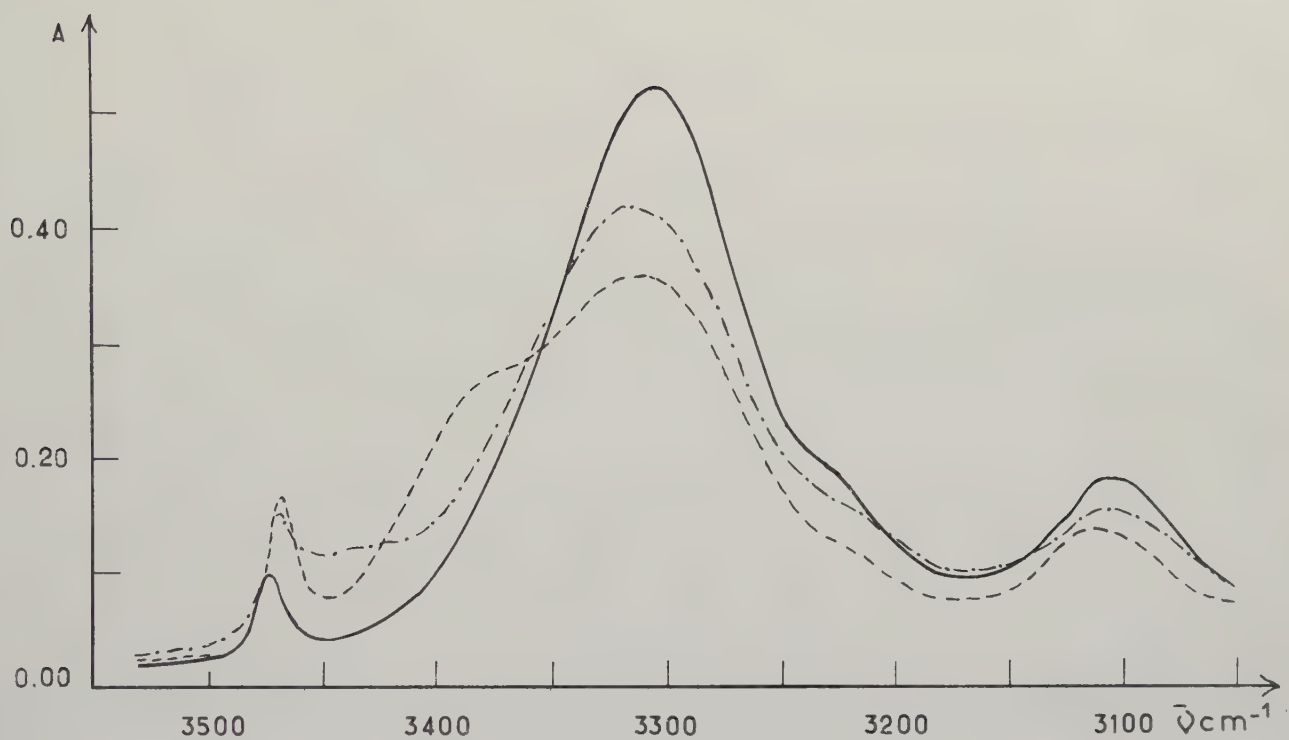


fig.3 Action sur le N.méthylacétamide de l'iodure de cyanoène et de l'iodo-1-pentyne-1.

Zone 3 100 - 3 500 cm^{-1}

———— 0.42 mole.l⁻¹ de N.M.A. dans CCl_4

----- 0.42 mole.l⁻¹ de N.M.A. en présence de $\text{IC}\equiv\text{N}$ (0.23 mole.l⁻¹) dans CCl_4

-.-.-.- 0.42 mole.l⁻¹ de N.M.A. en présence de $\text{IC}\equiv\text{CC}_3\text{H}_7$ (1.98 mole.l⁻¹) dans CCl_4

TABLEAU III

ETUDE DU VIBRATEUR $\nu_{C=O}$ DE QUELQUES AMIDES
 EN PRESENCE D'iodo-1-pentyne-1 EN MILIEU BENZENIQUE

Amides	$\bar{\nu}_1$ cm ⁻¹	$\bar{\nu}_a$ cm ⁻¹	$\Delta\nu = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_a$ cm ⁻¹
Diméthylformamide	1684	1672	12
N-Méthylacétamide	1687	1669	18
N-Ethylacétamide	1684	1665	19
N,N-Diméthylacétamide	1649	1629	20
N,N-Diéthylacétamide	1651	1630	21

$\bar{\nu}_1$ nombre d'onde du vibreur $\nu_{C=O}$ libre.

$\bar{\nu}_a$ nombre d'onde du vibreur $\nu_{C=O}$ engagé dans un complexe.

Concentration en amide : 0,02 - 0,03 mole.l⁻¹.

Concentration en iodo-1-alcyne-1 : 0,9 mole.l⁻¹.

En conclusion, il ressort de l'examen du spectre du N-méthylacétamide en présence d'iodo-1-pentyne-1 ou d'iodure de cyanogène, que trois associations concurrentielles peuvent exister :

- autoassociation de l'amide par liaison hydrogène dont la proportion est diminuée par les associations suivantes ;

- formation d'un complexe de transfert de charge entre les dérivés iodés et le site donneur d'électron de l'amide ;

- liaison hydrogène entre l'amide et les dérivés halogénés possédant un groupement insaturé accepteur de proton. Cette dernière n'ayant qu'une faible tendance à se produire.

C - Groupements phosphoryle et sulfuryle.

La dissolution de faibles quantités d'iodo-1-pentyne-1 en présence d'oxychlorure de phosphore dans le tétrachlorure de carbone ou de diméthylsulfoxyde dans le sulfure de carbone, modifie le nombre d'onde $\bar{\nu}_{\text{P=O}}$ situé à $1\ 305\ \text{cm}^{-1}$ (69) et $\bar{\nu}_{\text{S=O}}$ situé à $1\ 072\ \text{cm}^{-1}$ (32,33). De nouvelles bandes apparaissent à des fréquences légèrement inférieures. La méthode des solvants mixtes montre l'existence de vibreurs $\nu_{\text{P=O}}$ et $\nu_{\text{S=O}}$ associés. Les groupements phosphoryle et sulfoxyde ont une "basicité" comparable à celle de la fonction carbonyle des amides.

Il existe quelques controverses sur la nature de la liaison S=O dans les sulfoxydes. Des études en chimie théorique (70) en dipolmétrie (71) et en spectroscopie infrarouge (72) ont montré que la liaison S-O a le caractère d'une liaison double. La formation d'un complexe



où l'iode se fixe sur l'oxygène doit diminuer la contribution de la liaison π et faire décroître la "fréquence" $\nu_{\text{S=O}}$ dans le complexe. Au contraire dans une association



où le soufre jouerait le rôle de donneur d'électron vis-à-vis de l'atome d'iode, la contribution de la liaison π devrait augmenter et le vibreur $\nu_{\text{S=O}}$ dans le complexe devrait se déplacer vers les grands nombres d'onde.

Les sulfoxydes sont donc des donneurs d'électron par l'atome d'oxygène dans les complexes de transfert de charge avec l'iodo-1-pentyne-1.

D - Etude des dérivés iodés accepteurs d'électron.

1° - Etude par spectroscopie d'absorption infrarouge.

Seul l'iodure de cyanogène, dont la bande ν_{C-I} apparaît à $478,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le benzène, a été examiné.

Le benzène est légèrement basique vis-à-vis de ce composé (11,12). Son choix est cependant imposé par la très faible solubilité du dérivé iodé dans les solvants inertes. La loi de Beer-Lambert est vérifiée sur les vibrateurs ν_{C-I} et $\nu_{C\equiv N}$ pour des concentrations allant jusqu'à $0,5 \text{ mole l}^{-1}$. L'hypothèse d'une autoassociation de l'iodure de cyanogène dans ce domaine de concentration est à éliminer.

L'introduction de quantités croissantes de N,N-diéthylacétamide dans une solution d'iodure de cyanogène diminue progressivement l'intensité du vibrateur ν_{C-I} libre. Le vibrateur associé apparaît simultanément à 451 cm^{-1} (figure 4). Un point isobestique bien défini confirme l'existence d'un complexe de type 1-1 : transfert de charge entre l'atome d'iode et le groupement carbonyle.

2° - Etude par spectroscopie d'absorption ultraviolette.

Les transitions de l'iodo-1-pentyne-1 et de l'iodure de cyanogène respectivement situées à 255 et $242,5 \text{ m}\mu$ dans l'heptane sont examinées en présence de donneurs d'électron tels que : l'éthoxyéthane, le butoxybutane, et le tétrahydrofuranne.

Une quantité croissante de donneurs d'électron est ajoutée à une solution de concentration constante de dérivé iodé dans l'heptane. Une nouvelle bande d'absorption se manifeste avec apparition d'un point isobestique (figure 5). Cette bande, située vers les basses longueurs d'onde correspond à la formation dans la solution d'une forme complexée de composition bien définie.

II - ETUDE QUANTITATIVE.

A - Complexes forts.

La basicité des amides est sensible à leurs particularités de structure (73) aussi il a paru utile de choisir un amide donnant en présence d'iodo-1-pentyne-1 des écarts de fréquence $\Delta\nu_{C=O}$ suffisamment grands. Le N,N-diéthylacétamide a été choisi en comparant les résultats consignés dans le tableau III.

fig.4 Vibreur ν_{CI} de l'iodure de cyanogène en présence de
N.N diéthylacétamide dans le benzène

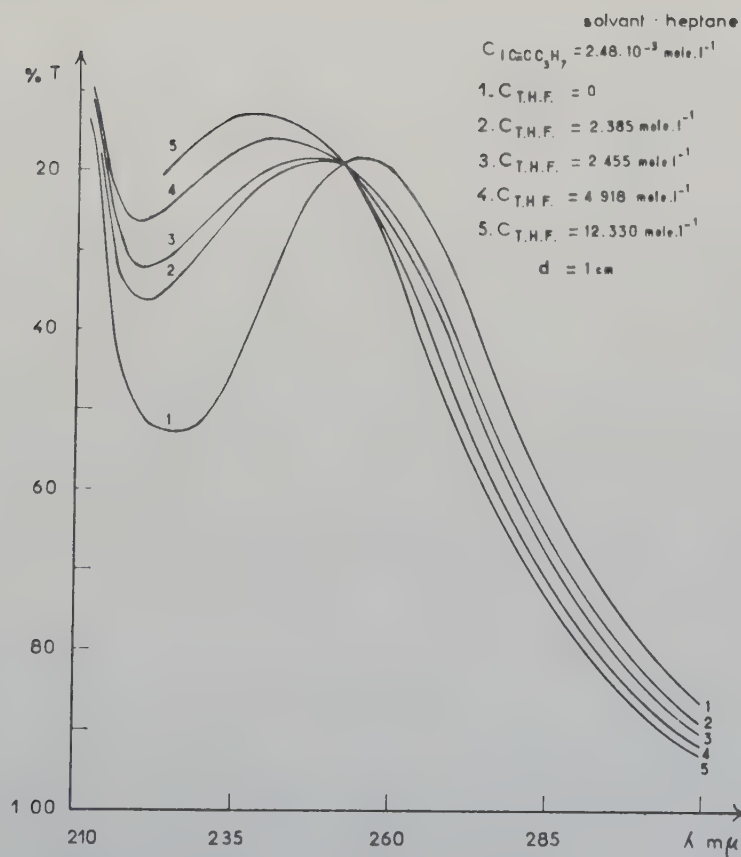
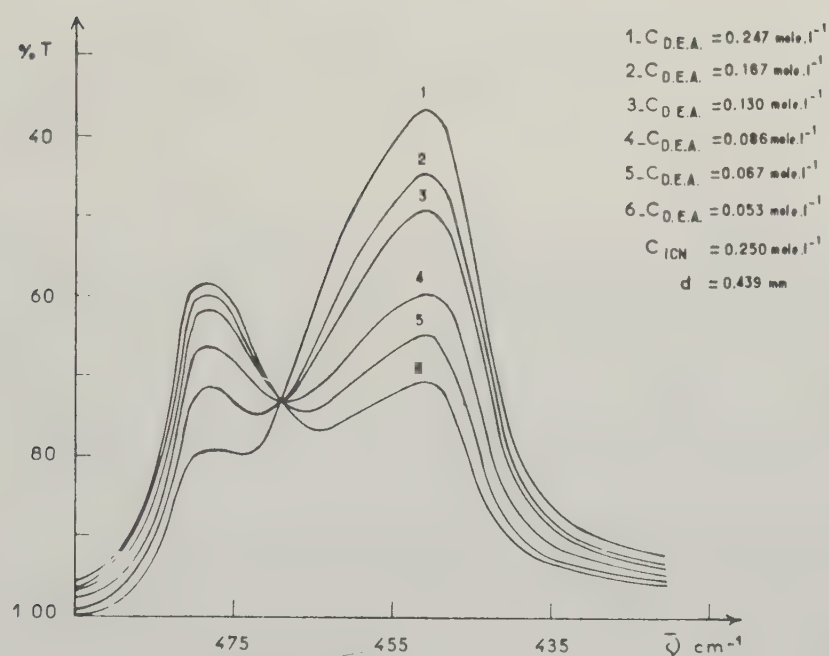


fig.5 Spectre d'absorption U.V. du complexe iodo-1-pentyne-1-tetrahydrofuranne

Pour déterminer la constante d'équilibre de formation du complexe de transfert de charge, la méthode de Benesi-Hildebrand (74) modifiée par Rose et Drago (12) et celle de Wojtkowiak (75) ont été utilisées. Chacune de ces méthodes présente un intérêt particulier selon l'accepteur d'électron envisagé.

La méthode de Rose et Drago est très commode quand les bande libre et associée sont très proches l'une de l'autre, car elle ne nécessite pas de décompositions graphiques précises. Elle présente cependant un inconvénient qui se manifeste lorsque l'on étudie une association faible. Dans ce cas on est obligé de faire varier dans de grandes proportions la concentration de l'un des constituants de la solution, ce qui modifie l'environnement diélectrique des vibreurs. Il en résulte des déplacements des bandes d'absorption, qui rendent toute mesure directe impossible.

Quand les concentrations en donneur et en accepteur sont voisines et relativement faibles, il est préférable d'utiliser la méthode de Wojtkowiak. Cette méthode est basée sur la mesure du coefficient d'extinction moléculaire apparent du vibreur libre du donneur ou de l'accepteur, en tenant compte du nombre de vibreurs engagés dans le complexe. La relation générale s'écrit en se limitant aux deux premiers termes du développement.

$$\frac{A_1(\bar{\nu})}{C_t d} = \epsilon_1(\bar{\nu}) \left[\frac{1}{1 + K_C C_T} + \frac{K_C C_T (K_2 + K_C) - K_2}{(1 + K_C C_T)^3} C_t \right]$$

avec :

- K_C : constante d'équilibre du complexe.
- K_2 : constante d'équilibre de formation d'un dimère (ici nulle).
- d : épaisseur de la cellule.
- C_t : concentration en accepteur (ou donneur) d'électron.
- C_T : concentration fixe en donneur (ou accepteur) d'électron.
- $\epsilon_1(\bar{\nu})$: coefficient d'extinction molaire de la forme libre.
- $A_1(\bar{\nu})$: absorbance de la forme libre au nombre d'onde $\bar{\nu}$.

Le produit $C_t d$ est gardé constant.

En portant sur un graphique

$$\frac{A_1(\bar{\nu})}{C_t d} = f(C_t)$$

on obtient une droite, dont l'ordonnée à l'origine

$$\frac{\epsilon_1(\bar{\nu})}{1 + K_C C_T}$$

permet le calcul de K_C si $\epsilon_1(\bar{\nu})$ a été déterminé.

Cette méthode nécessite la décomposition graphique des spectres lorsque les bandes libres et associées se superposent. Mais elle offre l'avantage de conserver les propriétés diélectriques du milieu pratiquement inchangées.

1° - Associations de l'iodo-1-pentyne-1 avec le N,N-diéthylacétamide.

La constante d'équilibre de l'association de l'iodo-1-pentyne-1 avec le N,N-diéthylacétamide a été déterminée dans trois solvants : l'heptane, le benzène et le tétrachlorure de carbone en étudiant le spectre de la bande amide I. Le benzène et le tétrachlorure de carbone ayant des indices de réfraction voisins de celui de l'iodo-1-pentyne-1, la détermination de la constante d'équilibre s'est faite sans difficulté. Par contre, dans l'heptane la méthode de Drago s'applique difficilement, car l'introduction progressive de l'accepteur modifie le milieu diélectrique : l'indice de réfraction de l'iodo-1-pentyne-1 ($n_D^{20} = 1,523\ 2$) est en effet très différent de celui de l'heptane (Tableau IV). Les bandes libres (ν_1) et associées (ν_a) se déplacent vers les bas nombres d'onde et le point isobestique n'apparaît pas directement comme le montre la figure 6.

Les variations des positions des maximums d'absorption en fonction du milieu sont consignées dans le tableau IV.

La valeur de $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_1 - \bar{\nu}_a$ étant petite et restant à 1 cm^{-1} près constante, il est permis de penser que les effets d'environnement à longues distances sur les vibreurs libre et associé sont les mêmes. L'application de la relation de Kirkwood, Bauer et Magat (76) permet de calculer la position des maximums en tenant compte de la polarisabilité du solvant. Les bandes ainsi corrigées sont représentées sur la figure 7 où le point isobestique est bien défini.

Cette opération, basée sur la variation continue des propriétés diélectriques du milieu, est justifiée par les résultats auxquels elle conduit : d'une part, un point isobestique apparaît et d'autre part, la valeur de la constante d'équilibre ainsi trouvée est en excellent accord avec celle que donne la méthode de Wojtkowiak.

Les résultats obtenus en appliquant la méthode de Rose et Drago (Méthode I) et celle de Wojtkowiak (Méthode II), pour une température voisine de 40°C , sont les suivants :

1.1 - Dans le tétrachlorure de carbone.

Méthode I	:	$K_C = 1,66 \pm 0,15\text{ l.mole}^{-1}$.
Méthode II	:	$K_C = 1,50 \pm 0,15\text{ l.mole}^{-1}$.

BANDE AMIDE I DU N.N-DIETHYLACETAMIDE EN PRÉSENCE
D' IODO-1-PENTYNE-1 DANS L'HEPTANE

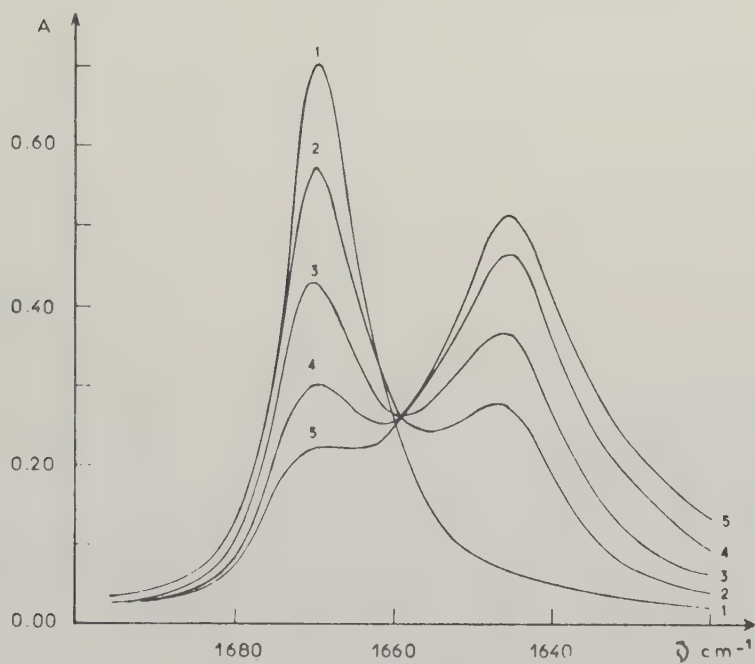


fig 7 correction de l'effet de champ

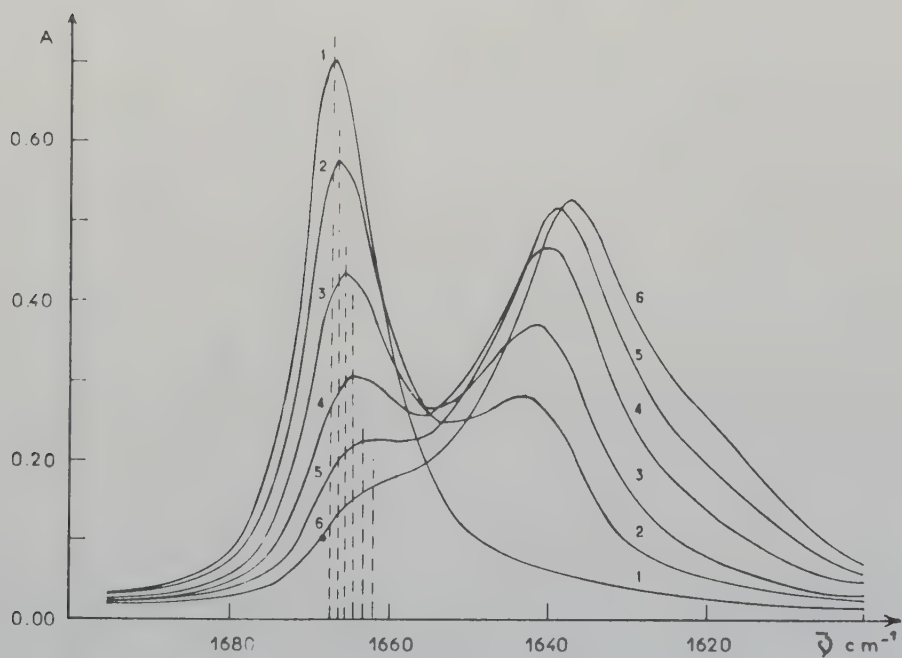


fig.6 effet du champ sur la position des bandes libres et associées

les numéros des spectres se rapportent au tableau iv

TABLEAU IV

POSITION DES MAXIMUMS D'ABSORPTION DES BANDES ($\nu_{C=O}$) LIBRES ET ASSOCIÉS DU N,N-DIÉTHYLACÉTAMIDE

DANS DIFFÉRENTS MÉLANGES HEPTANE-IODO-1-PENTYNE-1.

N°	($\bar{\nu}_{C=O}$) libre (cm^{-1})	($\bar{\nu}_{C=O}$) associé (cm^{-1})	Concentration I - C = C - R (mole.l ⁻¹)	n_D^{20}	$\frac{n_D^2 - 1}{2n_D^2 + 1}$	$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_l - \bar{\nu}_a$ (cm^{-1})
1	1667		0	1,385 1	0,190	
2	1666,4	1643	0,270	1,389 0	0,191	23,4
3	1665,6	1641,6	0,539	1,392 9	0,193	24
4	1664,8	1640	1,060	1,401 5	0,1956	24,8
5	1663,5	1639	1,613	1,409 8	0,198	24,5

Les numéros se rapportent aux spectres des figures 6 et 7.

1.2 - Dans le benzène.

<u>Méthode I</u>	:	$K_C = 1,35 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}$.
<u>Méthode II</u>	:	$K_C = 1,35 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}$.

1.3 - Dans l'heptane.

Méthode I avec correction de l'effet de champ :

$$K_C = 1,40 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}.$$

<u>Méthode II</u>	:	$K_C = 1,35 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}$.
-------------------	---	---

Les constantes d'équilibre varient avec le milieu mais les écarts observés sont trop faibles pour pouvoir tirer une conclusion.

2° - Association de l'iodo-1-pentyne-1 avec le N,N-diméthylacétamide dans le tétrachlorure de carbone.

La constante d'équilibre du complexe iodo-1-pentyne-1, N,N-diméthylacétamide ($K_C = 0,6 \pm 0,15 \text{ l.mole}^{-1}$) a été déterminée à titre comparatif par la méthode I. Cette valeur plus faible que celle obtenue avec le N,N-diéthylacétamide est à rapprocher du résultat de Cook (73), qui a montré que ce dernier composé, en présence de phénylacétylène, est meilleur accepteur de proton.

3° - Association de l'iodure de cyanogène avec le N,N-diéthylacétamide et le N,N-diméthylacétamide dans le tétrachlorure de carbone.

Pour déterminer les constantes d'association de l'iodure de cyanogène avec le N,N-diméthylacétamide les conditions de concentration rendent difficile l'utilisation de la méthode de Drago. En effet, des proportions à peu près équimoléculaires de donneur et d'accepteur sont nécessaires. De telles difficultés ont déjà été signalées (77,78).

La seconde méthode s'est avérée bien meilleure pour cette étude, d'autant plus que les bandes amide I libres et associées sont bien séparées, ce qui supprime les erreurs de la décomposition graphique des bandes.

Les résultats suivants ont été obtenus :

<u>N,N-diéthylacétamide</u> :	$\epsilon_1(\bar{\nu}) = 758,8 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.cm}^{-1}$ pour la bande Amide I.
	$K_C = 74,9 \pm 2,5 \text{ l.mole}^{-1}$.

<u>N,N-diméthylacétamide</u> :	$\epsilon_1(\bar{\nu}) = 569,4 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l.cm}^{-1}$ pour la bande Amide I.
	$K_C = 60,7 \pm 2,5 \text{ l.mole}^{-1}$.

La basicité du N,N-diéthylacétamide vis-à-vis de l'iodure de cyanogène est nettement supérieure à celle du N,N-diméthylacétamide, ce qui confirme les résultats obtenus avec l'iodo-1-pentyne-1 et le phénylacétylène (73). L'iodure de cyanogène est un acide de Lewis beaucoup plus fort que l'iodo-1-pentyne-1.

Dans le tableau V, sont rassemblées les données permettant de comparer les diverses "acidités", vis-à-vis du N,N-diméthylacétamide de différents accepteurs d'électron et d'un donneur de proton : le phénol. Cette "acidité" décroît dans l'ordre :



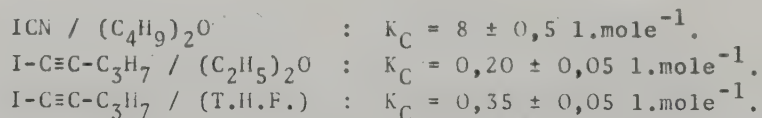
Il ne semble pas que le moment dipolaire des molécules acides soit un facteur déterminant dans la formation des complexes de transfert de charge considérés. Par contre, la constante d'équilibre de formation de ces complexes croît avec la polarisabilité des acides de Lewis halogénés.

B - Complexes plus faibles.

La méthode de Rose et Drago a été appliquée avec succès à l'étude de la transition située vers 250 mμ dans les dérivés iodés pour les complexes de transfert de charge de faible énergie formés en présence d'éthers.

Les résultats suivants ont été obtenus à 40°C dans l'heptane :

Complexes :



CONCLUSION.

Les résultats quantitatifs et qualitatifs obtenus montrent que si les iodo-1-alcynes-1 ne sont pas aussi bons accepteurs d'électron que l'iodure de cyanogène, l'iode ou les composés interhalogénés, ils sont cependant capables de former des associations moléculaires suffisantes pour être mesurées avec une bonne précision. Cette étude nous a permis de discuter les mérites respectifs des méthodes de détermination des constantes d'équilibre établies par Drago et Wojtkowiak.

TABLAU V

ASSOCIATIONS DU N,N-DIMETHYLACETAMIDE AVEC DIFFERENTS ACCEPTEURS

D'ELECTRONS DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

Accepteur d'électrons	ICl	ICN	C ₆ H ₅ OH	I ₂	SO ₂	Br ₂	I - C ≡ C - R
K.1.mole-l	500 (a)	75 (*)	74 (*)	4,2 (c)	1,4 (d)	1,4 (e)	0,6 (*)
μ Debye (30)	1,1 (f)	3,74 (g)		0	1,6 (h)	0	0,762 (**)

Les valeurs de K sont données pour une température de l'ordre de 40°C.

(*) Nos valeurs.

(**) Notre valeur pour le liquide pur à 25°C.

(a) Valeur extrapolée graphiquement à partir des données de Drago et Wenz (38).

(b) Valeur mesurée par Joensten et Drago (79).

(c) Valeur extrapolée à partir des résultats de Drago et Coll. (37).

(d) Valeur calculée en appliquant $\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H}{RT^2}$ aux résultats de Drago et Wenz (38).

(e) Valeur mesurée par Drago et Wenz (37).

(f) En solution dans CCl₄ à 25°C.

(g) En solution dans le benzène à 20°C (des interactions spécifiques existent).

(h) Etat gazeux de 17 à 30°C.

- 1 - L.F. AUDRIETH et E.J. BIRR.
J. Amer. Chem. Soc. (1933), 55, 668.
- 2 - R. GOPAL et T.N. SRIVASTAVA.
J. Indian Chem. Soc. (1952), 29, 898.
- 3 - N.S. HAM, A.L.G. REES et A. WALSH.
J. Chem. Phys. (1952), 20, 1336.
- 4 - D.L. GLUSKER, H.W. THOMPSON et R.S. MULLIKEN.
J. Chem. Phys. (1953), 21, 1407.
- 5 - L.J. ANDREWS.
Chem. Revs. (1954), 54, 713.
- 6 - R.E. BUCKLES et J.F. MILLS.
J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 4845.
- 7 - W. HALLER, G. JURA et G.C. PIMENTEL.
J. Chem. Phys. (1954), 22, 720.
- 8 - R.E. MERRIFIELD et W.D. PHILLIPS.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 2778.
- 9 - W.B. PERSON, R.E. HUMPHREY, W.A. DESKIN et A.I. POPOV.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 2049.
- 10 - R.A. ZINGARO et W.E. TOLBERG.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 1353.
- 11 - W.B. PERSON, R.E. HUMPHREY et A.I. POPOV.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 273.
- 12 - N.J. ROSE et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 6138.
- 13 - E.K. PLYLER et R.S. MULLIKEN.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 823.
- 14 - W.B. PERSON, R.E. ERICKSON et R.E. BUCKLES.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 29.
- 15 - H. YAMADA et K. KOZIMA.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 1543.
- 16 - R. DAHL, T. GRAMSTAD et P. KLAEBOE.
Acta. Chem. Scand. (1965), 19, 2248.

- 17 - E. AUGDAHL et P. KLAEBØE.
Acta. Chem. Scand. (1965), 19, 807.
- 18 - M.M. GERBIER et J. GERBIER.
C.R. Acad. Sc. Paris (1966), 263 B, 1057.
- 19 - W. TEFTELLER et R.A. ZINGARO.
Inorganic Chemistry (1966), 5, 2151.
- 20 - T. DAHL, O. HASSEL et K. SKY.
Acta. Chem. Scand. (1967), 21, 592.
- 21 - E.E. FERGUSON.
Spectrochim. Acta. (1957), 10, 123.
- 22 - Y. VINCENT.
D.E.S. Nantes (1967).
- 23 - J.N. GAYLES.
J. Chem. Phys. (1968), 49, 1840.
- 24 - K. YOKOBAYASHI, F. WATARI et K. AIDA.
Spectrochimica Acta (1968), 24 A, 1651.
- 25 - P. GAGNAUX et B.P. SUSZ.
Helv. Chim. Acta. (1960), XLIII, 948.
- 26 - J.C. SHELDON et S.Y. TYREE.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 4775.
- 27 - W. GERRARD et P.F. GRIFFEY.
J. Chem. Soc. (1960), 3170.
- 28 - R.J. NIEDZIELSKI, R.S. DRAGO et R.L. MIDDAGH.
J. Amer. Chem. Soc. (1964), 86, 1694.
- 29 - K.R. BHASCAR, R.K. GOSAVI et C.N.R. RAO.
Trans. Far. Soc. (1966), 62, 29.
- 30 - A.I. POPOV et W.A. DESKIN.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 2976.
- 31 - E. AUGDAHL et P. KLAEBØE.
Spectrochimica Acta. (1963), 19, 1665.
- 32 - J. GRUNDNES et P. KLAEBØE.
Trans. Far. Soc. (1964), 60, 1991.
- 33 - E. AUGDAHL et P. KLAEBØE.
Acta. Chem. Scand. (1964), 18, 18.
- 34 - E. AUGDAHL et P. KLAEBØE.
Acta. Chem. Scand. (1962), 16, 1637 et 1647.
- 35 - R.L. MIDDAGH, R.S. DRAGO et R.J. NIEDZIELSKI.
J. Amer. Chem. Soc. (1964), 86, 388.
- 36 - C.D. SCHMULBACH et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 4484.
- 37 - R.S. DRAGO, R.L. CARLSON, N.J. ROSE et D.A. WENZ.
J. Amer. Chem. Soc. (1961), 83, 3572.
- 38 - R.S. DRAGO et D.A. WENZ.
J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84, 526.
- 39 - R.S. DRAGO, D.A. WENZ et R.L. CARLSON.
J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84, 1106.

- 40 - M. REY-LAFON, J. LASCOMBE, M.L. JOSIEN.
Ann. Chimie (1963), 8, 493.
- 41 - E.W. RANDALL, C.M. SILCOX YODER et J.J. ZUCKERMAN.
Inorg. Chem. (1966), 5, 2240.
- 42 - R.S. DRAGO, T.F. BOLLES et R.J. NIEDZIELSKI.
J. Amer. Chem. Soc. (1966), 88, 2717.
- 43 - R.S. DRAGO.
Chem. in Britain (1967), 3, 516.
- 44 - G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK.
C.R. Acad. Sci. Paris (1966), 263-C, 1273.
- 45 - R.S. MULLIKEN
J. Amer. Chem. Soc. (1950), 72, 600.
J. Amer. Chem. Soc. (1950), 72, 4493.
J. Chem. Phys. (1951), 19, 514.
J. Amer. Chem. Soc. (1952), 79, 811.
J. Phys. Chem. (1952), 56, 801.
Symposium on Molecular Physics Nikfu, Japon, (1953).
J. Chem. Phys. (1954), 51, 341.
J. Chem. Phys. (1955), 23, 397.
Rec. Trav. Chim. (1956), 75, 845.
- 46 - S.P. Mac GLYNN.
Chem. Rev. (1958), 58, 1113.
- 47 - J.N. MURRELL.
Quart. Rev. (1961), 15, 191.
- 48 - L.J. ANDREWS.
Chem. Rev. (1954), 54, 713.
- 49 - G. PIMENTEL.
J. Chem. Phys. (1954), 22, 720.
- 50 - D.L. GLUSKER et H.W. THOMSON.
J. Chem. Soc. (1955), 471.
- 51 - E.E. FERGUSON.
J. Chem. Phys. (1956), 25, 577.
- 52 - H. YAMADA et K. KOZIMA.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 75, 490.
- 53 - E.L. MUETTERTIES et E.G. ROCHOW.
J. Amer. Chem. Soc. (1953), 75, 490.
- 54 - T.S. PIPER et E.G. ROCHOW.
J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 4319.
- 55 - G. FRAENKEL et C. FRANCONI.
J. Amer. Chem. Soc. (1960), 82, 4478.
- 56 - R.J.G. GILLESPIE et T. BIRCHALL.
Canad. J. Chem. (1963), 41, 148.
- 57 - M. NARDELLI.
Gazz. Chim. Ital. (1959), 89, 1616.
- 58 - W. GERRARD, M.F. LAPPERT, H. PYSZORA et J.W. WALLIO.
J. Chem. Soc. (1960), 2144.
- 59 - S.J. KUHN et J.S. Mac INTYRE.
Canad. J. Chem. (1965), 43, 375.

- 60 - E.S. GORE, D.J. BLAERS et S.S. DANYLUK.
Canad. J. Chem. (1965), 43, 2135.
- 61 - A. FRATIELLO, D.P. MILLER et R. SCHUSTER.
Molecular Physics. (1967), 12 n° 2, 111.
- 62 - G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK.
J. Chimie Phys. (1968), 65, 1807.
- 63 - S. MIZUSHIMA, T. SIMANOUTI, S. NAGAKURA, K. KUROTANI,
H. TSUBOI, H. BABA et O. FUJIOKA
J. Amer. Chem. Soc. (1950), 72, 3490.
- 64 - M. DAVIES, J.C. EVANS et R.L. JONES.
Trans. Far. Soc. (1955), 51, 761.
- 65 - T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCI et S. MIZUSHIMA.
J. Chem. Phys. (1958), 29, 611.
- 66 - R.L. JONES.
Spectrochim. Acta (1964), 20, 1879.
- 67 - G. KAUFMANN et M.J.F. LEROY.
Bull. Soc. Chim. (1967), 2, 402.
- 68 - R.L. MIDDLEDAUGH, R.S. DRAGO et J. NIEDZIELSKI.
J. Amer. Chem. Soc. (1964), 86, 388.
- 69 - L.J. BELLAMY.
The Infrared spectra of complex molecules.
Methuen. Londres.
- 70 - W. MOFFITT.
Proc. Roy. Soc. (1950), A 200, 509.
- 71 - C.W.N. CREMPER et A.I. VOGEL.
J. Chem. Soc. (1959), 3521.
- 72 - H.D. HORROKS et F.A. COTTON.
Spectrochim. Acta (1961), 17, 134.
- 73 - D. KOOK.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 49.
- 74 - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND.
J. Amer. Chem. Soc. (1949), 71, 2703.
- 75 - B. WOJTKOWIAK.
Thèse. Caen. (1961).
- 76 - J.G. KIRKWOOD dans W. WEST et R.T. EDWARDS.
J. Chem. Phys. (1937), 5, 14.

E. BAUER et M. MAGAT.
J. Phys. Radium (1938), 9, 319.
- 77 - K.M.C. DAVIS et M.F. FARMER.
J. Chem. Soc. (1967), B, 28.
- 78 - S. CARTER, J.N. MURRELL et E.J. ROSCH.
J. Chem. Soc. (1965), 2048.
- 79 - M.D. JOENSTEN et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84, 2037.
- 80 - A.L. Mc CLELLAN.
Tables of experimental dipole moments.
Freeman - San-Francisco (1963).

CHAPITRE III

CONSIDERATIONS STRUCTURALES

Les propriétés des alcynes-1 et des halogéno-1-alcynes-1 impliquent que les atomes de carbone insaturés ont une affinité particulière pour les électrons.

Par exemple, il est facile d'arracher un proton à un carbone hybridé sp . Mais, en revanche, il est difficile de former un ion halogénure par réaction SN_1 ou SN_2 à partir des halogéno-1-alcynes-1.

Cette affinité doit avoir une répercussion sur l'ordre des liaisons triples entre atomes de carbone et sur les liaisons carbone halogène. Elle doit se traduire, également par une répartition caractéristique des charges électroniques existant sur chaque atome, et par conséquent par des valeurs particulières des électronégativités.

A. ORDRE DE LIAISON DANS LES GROUPEMENTS - C $\equiv$ C-X

L'ordre de liaison N peut être considéré comme une mesure relative de la densité électronique au voisinage de deux atomes participant à une liaison. Cet ordre prend les valeurs 1, 2 ou 3 pour les liaisons simples, doubles ou triples. Des valeurs intermédiaires indiquent une délocalisation électronique. Cette perturbation renforce ou diminue la multiplicité de la liaison.

I - CALCUL DE L'ORDRE DES LIAISONS C $\equiv$ C ET C-X.

Ce calcul serait particulièrement simple à partir des données spectroscopiques si les deux vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ et ν_{C-X} étaient indépendants. En effet, Gordy (1) a établi une relation empirique entre les caractéristiques géométriques et mécaniques d'un groupe d'atomes et l'électronégativité de ces atomes :

$$k = a N \left(\frac{X_A X_B}{d^2} \right)^{3/4} + b$$

k est la constante de force de la vibration de valence.

d est la distance internucléaire du vibreur considéré.

X_A et X_B sont les électronégativités des atomes liés exprimées dans l'échelle de Pauling.

N est l'ordre de la liaison.

a et b ont respectivement pour valeur 1,67 et 0,30 si k est exprimé en millidynes/Å

On peut choisir entre deux valeurs pour les électronégativités : celle de Pauling (2) ou celle de Gordy (1), exprimées dans l'échelle de Pauling. La deuxième prend en considération l'état d'hybridation de l'atome ce qui est particulièrement intéressant pour les différents atomes de carbone participant

à une liaison saturée ou non. Les électronégativités des carbones sp^3 et sp sont respectivement 2,55 et 2,83.

Pour calculer les constantes de force dans le cas envisagé trois degrés d'approximation sont possibles.

1° - Les groupements C-X ou $C\equiv C$ peuvent être considérés, en première approximation, comme des vibreurs diatomiques. Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ de la vibration harmonique est alors donné par la formule de Hooke (3).

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi C} \sqrt{\frac{K_1}{\mu}}$$

C désigne la vitesse de la lumière et μ la masse réduite.

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

On obtient une constante de force K_1 qui ne tient compte d'aucun couplage mécanique ou électrique.

2° - Le groupement $C\equiv C-X$ peut être assimilé à une molécule triatomique linéaire (3). On peut ainsi définir comme le fait Barchewitz deux fréquences de valence propres :

$$\lambda_{C\equiv C}^0 = \frac{k_2}{\mu_1} \quad \text{et} \quad \lambda_{C-X}^0 = \frac{k'_2}{\mu_2}$$

Ces deux fréquences correspondent aux vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ et ν_{C-X} non couplés mécaniquement. On peut ainsi déterminer les deux constantes de force propres k_2 qui reflètent seulement les perturbations dues au couplage électrique.

A partir des valeurs expérimentales des nombres d'onde $\bar{\nu}_{C\equiv C}$ et $\bar{\nu}_{C-X}$ on définit les fréquences :

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 4\pi^2 C^2 \bar{\nu}_1^2 \\ \lambda_2 &= 4\pi^2 C^2 \bar{\nu}_2^2 \end{aligned}$$

Ces deux fréquences correspondent aux vibreurs couplés mécaniquement. Les deux vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ et ν_{C-X} ont en effet un atome commun. Le coefficient de couplage est défini par :

$$C = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{m_2^2}$$

μ_1 et μ_2 sont les masses réduites des deux vibreurs.
 m_2 est la masse de l'atome commun.

Entre les fréquences couplées et les fréquences propres Barchewitz établit les relations :

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 \left(1 + C \frac{\lambda_2^0}{\lambda_1^0 - \lambda_2^0} \right)$$

$$\lambda_2 = \lambda_2^0 \left(1 - C \frac{\lambda_1^0}{\lambda_1^0 - \lambda_2^0} \right)$$

La résolution de ce système d'équations revient à chercher les racines de l'équation :

$$(\lambda_1^0)^2 - \frac{(1 - C)(\lambda_1 + \lambda_2) + 2\lambda_1}{2 - C} \lambda_1^0 + \frac{1(\lambda_1 + \lambda_2)}{2 - C} = 0$$

Dans tous les cas examinés, il existe deux racines positives. Connaissant l'ordre de grandeur des constantes de force, la valeur la plus probable de k_2 a été choisie à posteriori.

3° - Les valeurs les plus précises des constantes de force propres des vibreurs $\nu_{C=C}$ et ν_{C-X} sont obtenues par un calcul itératif. On a utilisé les résultats de Daykin, Sundaram et Cleveland (4), basés sur la méthode matricielle F.G. de Wilson (38).

Le travail effectué sur le propyne et les halogéno-1-propynes est résumé dans le tableau I.

Dans ce tableau, k_1 , k_2 et k_3 représentent les constantes de forces calculées respectivement par la première, la deuxième et la troisième méthode. N_1 , N_2 , N_3 et N'_1 , N'_2 et N'_3 sont les valeurs des ordres de liaison correspondants, calculés en utilisant les échelles d'électronégativité de Pauling et de Gordy. Les distances interatomiques et les nombres d'onde sont relevés dans les publications (5) et (4).

II - DISCUSSION.

En examinant le tableau I, une première remarque s'impose. Il vaut mieux ne pas utiliser l'échelle d'électronégativité de Pauling dans le cas de molécules possédant une possibilité de délocalisation électronique. Elle conduit à des résultats incorrects : l'ordre d'une triple liaison ne peut pas être supérieur à trois.

TABLEAU I

	$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Cl}$		$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Br}$		$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{I}$		$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$	
	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{Cl}$	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{Br}$	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{I}$	$\text{C} \equiv \text{C}$	$\text{C} - \text{H}$
d_A° (4)	1,210	1,68	1,204	1,80	1,180	2,03	1,204	1,06
ν_{cm}^{-1} (4)	2268	575	2230	464	2197	405	2146	3429
k_1 (millidyne/Å)	17,903	1,746	17,599	1,323	17,082	1,059	16,296	6,393
k_2 (millidyne/Å)	17,345	3,020	16,890	2,550	16,520	2,083	17,496	6,209
k_3 (millidyne/Å)	15,799	5,301	15,799	4,352	15,799	3,571	15,799	6,441
Pauling $\left\{ \begin{array}{l} X \\ N_1 \\ N_2 \\ N_3 \end{array} \right\}$	$\text{C} = 2,5$	$\text{Cl} = 3$	$\text{C} = 2,5$	$\text{Br} = 2,8$	$\text{C} = 2,5$	$\text{I} = 2,4$	$\text{C} = 2,5$	$\text{H} = 2,1$
	3,549	0,407	3,462	0,344	3,258	0,343	3,200	1,148
	3,437	0,783	3,320	0,756	3,149	0,804	3,442	1,114
	3,125	1,439	3,102	1,362	3,009	1,613	3,102	1,157
Gordy $\left\{ \begin{array}{l} X \\ N'_1 \\ N'_2 \\ N'_3 \end{array} \right\}$	2,83	2,97	2,83	2,75	2,83	2,45	2,83	2,13
	2,946	0,382	2,875	0,317	2,705	0,308	2,657	1,035
	2,853	0,718	2,756	0,698	2,615	0,721	2,857	1,004
	2,595	1,321	2,575	1,258	2,499	1,447	2,575	1,043

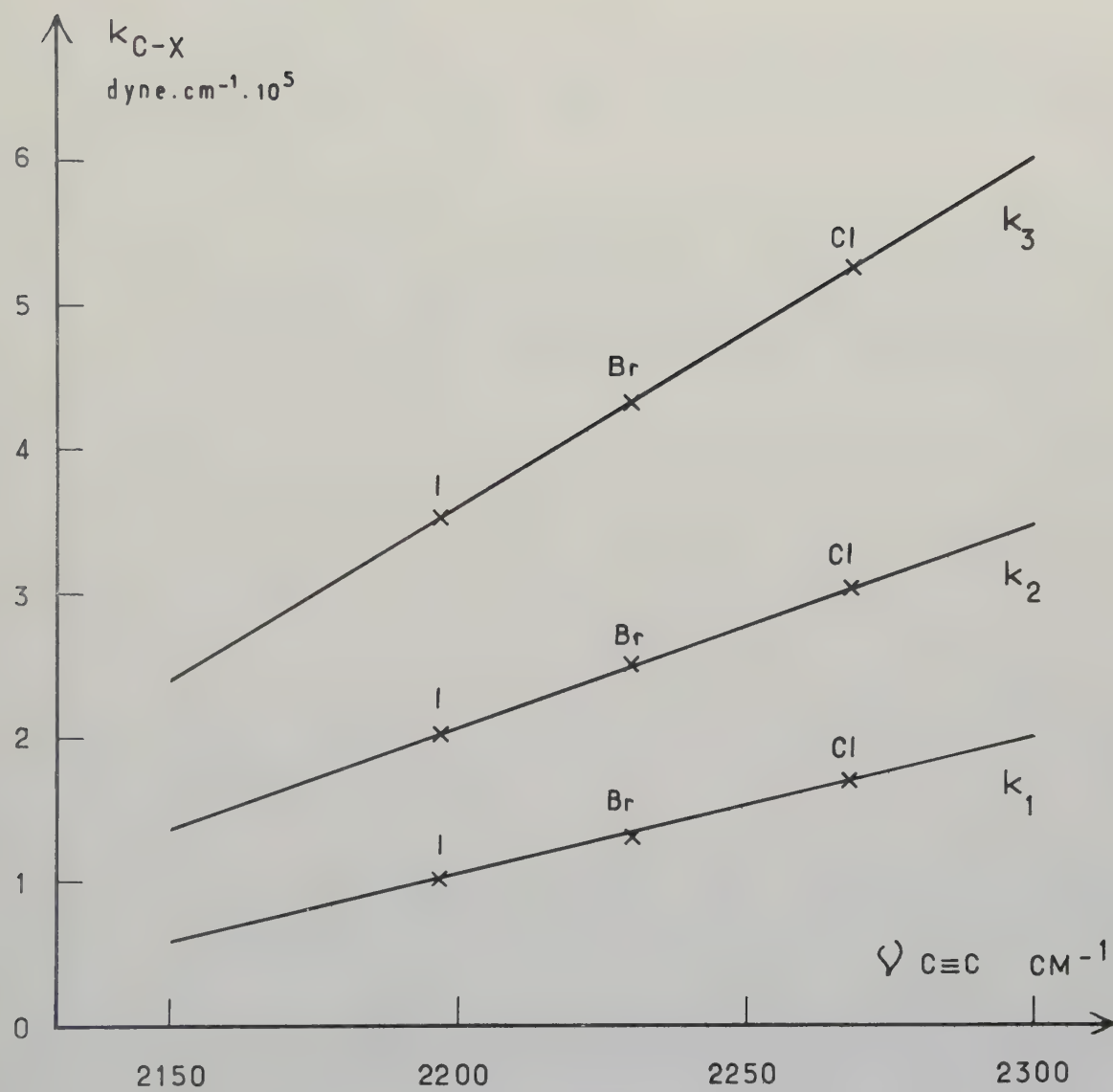


fig.1 relation entre la constante de force de la liaison c-x et la fréquence de la vibration $\nu_{C\equiv C}$ des halo gènes-1-propynes



Les constantes de forces voisines de 6 et 16 millidynes/Å correspondent aux valeurs moyennes admises respectivement pour une simple liaison C-H et une triple liaison $C\equiv C$ (6). L'écart entre k_1 et k_2 présenté par les autres vibreurs ν_{C-X} montre qu'ils sont couplés aux vibreurs $\nu_{C\equiv C}$. Les valeurs de l'ordre de la liaison C-X mettent en évidence la différence existant entre le propyne et les halogéno-1-propynes, d'un point de vue aussi bien mécanique qu'électronique.

L'ordre de la liaison C-H reste remarquablement constant quelle que soit l'approximation faite. Pour le propyne, le couplage mécanique est petit, comme le montre la valeur du coefficient : $C = 0,04$. Mais l'étude des alcynes-1 et des deutéro-1-alcynes-1 (39) a montré sans ambiguïté l'existence de ce couplage qui explique l'élévation de la vibration ν_{C-H} des acétyléniques vrais ($\sim 3310\text{ cm}^{-1}$).

Les nombres d'onde des vibreurs ν_{C-X} et $\nu_{C\equiv C}$ sont assez différents, on devrait pouvoir considérer ces deux vibrations comme indépendantes. En fait, il n'en est rien. La variation des valeurs N'_1 , N'_2 et N'_3 des dérivés halogénés, comparée à la constance de ces valeurs pour le propyne, montre le rôle particulier joué par les atomes d'halogène des halogéno-1-alcynes-1.

Un effet de masse variable en passant d'un halogène à un autre ne peut pas à lui seul apporter une solution à ce problème. Lord et Miller (7) ainsi que Whiffen (8) ont en effet montré que si la masse de l'atome X des groupes $C\equiv C-X$ est supérieure à 12, sa variation ne perturbe pas la position de la bande du vibreur $\nu_{C\equiv C}$.

Le couplage mécanique existant entre les vibreurs ν_{C-X} et $\nu_{C\equiv C}$, qui explique en partie la diminution de la constante de force des vibreurs ν_{C-X} comparée à celle de leurs homologues saturés, apparaît sur la figure 1.

Les nombres d'onde d'absorption du vibreur $\nu_{C\equiv C}$ sont portés en fonction de la constante de force de la liaison C-X. Trois droites différentes sont obtenues selon la méthode de calcul employée. L'erreur commise en déterminant k_{C-X} reste donc du même ordre quel que soit l'atome d'halogène envisagé. Ceci confirme que l'effet de masse a peu d'influence et montre que les valeurs obtenues par la même méthode de calcul sont comparables entre elles et attribue une importance réelle au couplage mécanique. La variation de la constante de force k_{C-X} est le reflet de la force variable de la liaison C-X. Or, cette force dépend étroitement des phénomènes électroniques. Mais Bellamy (9) indique que les phénomènes électroniques ainsi mis en évidence ne peuvent pas être discutés si les vibreurs sont couplés, d'autant plus que Daykin, Sundaram et Cleveland ont commis l'erreur de considérer comme fixe la valeur de la constante de force k_3 pour les différents vibreurs $\nu_{C\equiv C}$ des quatre composés

étudiés. Ils supposent ainsi une distribution électronique identique sur le groupement éthynyle, ce qui est inexact comme l'ont montré C. Moreau et J. Serre (10).

En conclusion, si l'importance relative des effets de masse et de couplage mécanique des vibrateurs a pu être discutée, les résultats concernant la structure électronique sont décevants. Ils mettent cependant en lumière une constatation importante d'intérêt général. Il faut, pour toute molécule à vibrateur couplé, observer des règles strictes de prudence, quant à l'estimation des effets électroniques à partir de la seule détermination de la position d'une bande d'absorption infrarouge. D'un autre côté, on voit la limitation que subit la formule de Badger pour le calcul des constantes de force des vibrations infrarouges.

B. CALCUL DE CHARGES ELECTRONIQUES PARTIELLES

Eyring (11) a proposé une théorie générale approchée qui permet de calculer les charges électroniques des atomes appartenant à des molécules non conjuguées. La distribution des charges dans la molécule est un problème de mécanique quantique, mais un traitement semi-classique de l'effet inductif est possible. Cette méthode empirique a pu être étendue au cas de molécules d'alcyne-1 et d'halogéno-1-alcyne-1.

La valeur absolue des charges calculées est approchée, mais dans une série de composés tels que les alcynes elle est significative et apporte sa contribution à leur étude structurale.

I - RESUME DE LA METHODE UTILISEE.

La méthode d'Eyring s'appuie sur la connaissance expérimentale de la géométrie et du moment dipolaire de la molécule étudiée.

Une liaison entre deux atomes a et b d'une molécule possède un moment dipolaire, que l'on peut exprimer en utilisant l'un ou l'autre des deux postulats suivants.

1ère expression du moment dipolaire.

Le moment dipolaire d'une liaison peut être représenté par des charges nettes égales et de signes opposés situées sur les noyaux atomiques.

Soient Q_a^b la charge nette sur l'atome a due à la polarisation du doublet participant à la liaison a - b et R_{ab} la distance entre les noyaux de a et de b.

Le moment dipolaire peut s'exprimer par :

$$\mu = -Q_a^b R_{ab} \quad (1)$$

2e expression du moment dipolaire.

Les dipôles sont induits par une force, supposant un potentiel à symétrie sphérique entre a et b qui ne tient pas compte de la plus grande probabilité de présence des électrons entre les deux atomes a et b.

Le moment dipolaire induit dans un système par un champ E est

$$\mu = \alpha E$$

La polarisabilité α peut être considérée comme la somme de deux composantes :

- b_l polarisabilité longitudinale, dans l'axe de la liaison.
- b_t polarisabilité transversale perpendiculaire à cet axe.

Si Z_a et Z_b sont les charges effectives des noyaux de a et b et R_a et R_b les rayons covalents des atomes a et b on peut écrire :

$$\mu_{ab} = (b_l)_{ab} \left(\frac{Z_a e}{R_a^2} - \frac{Z_b e}{R_b^2} \right) \quad (2)$$

Expression de la charge atomique.

D'autre part, on peut calculer la charge atomique selon Slater d'après l'expression :

$$Z_a = Z_a^0 + \frac{S_a}{e} \epsilon_a \quad (3)$$

Z_a^0 est une constante pour l'atome a.

S_a est une constante qui dépend des couches électroniques considérées.

ϵ_a est la somme des charges induites par chaque liaison, ou la charge nette totale sur l'atome a.

Des équations (1), (2) et (3), on tire la relation générale (4).

$$Q_a^b = \alpha_{ab} + \beta_a^b \epsilon_b - \beta_a^b \epsilon_a \quad (4)$$

où

$$\alpha_{ab} = - \frac{(b_l)_{ab} e}{R_{ab}} \left(\frac{Z_a^0}{R_a^2} - \frac{Z_b^0}{R_b^2} \right)$$

$$\beta_a^b = \frac{S_a (b_l)_{ab}}{R_{ab} R_a^2} \quad \beta_b^a = \frac{S_b (b_l)_{ab}}{R_{ab} R_b^2}$$

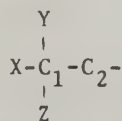
Le calcul théorique des coefficients α et β semble possible à priori. En réalité, il présente des difficultés.

En effet, les coefficients α_{ab} dépendent de petites différences entre de grandes quantités et sont de plus sensibles aux valeurs de Z° et de R . Aussi le meilleur moyen de déterminer ces coefficients est d'utiliser les valeurs empiriques obtenues à l'aide des moments dipolaires expérimentaux.

La détermination des coefficients β ne présente pas de telles difficultés : il suffit d'utiliser les rayons covalents de Pauling et les valeurs b_1 obtenues par Denbigh (12).

Mode opératoire.

L'étude du motif radicalaire ci-dessous, illustre l'application de la méthode d'Eyring.



Les charges nettes sur les atomes terminaux X, Y et Z sont :

$$\begin{aligned} \epsilon_X &= Q_X^1 = -Q_1^X \\ \epsilon_Y &= Q_Y^1 = -Q_1^Y \\ \epsilon_Z &= Q_Z^1 = -Q_1^Z \end{aligned}$$

La charge est induite sur l'atome X, Y ou Z par l'atome voisin C_1 .

Pour l'atome C_1

$$\epsilon_{C_1} = Q_{C_1}^X + Q_{C_1}^Y + Q_{C_1}^Z + Q_{C_1}^2 = -\epsilon_X - \epsilon_Y - \epsilon_Z + C_1^2$$

En reportant l'expression de la charge en fonction de α et de β , on a :

$$\epsilon_X = Q_X^1 = \alpha_X^1 + \beta_1^X \epsilon_1 - \beta_X^1 \epsilon_X$$

$$\epsilon_X(1 + \beta_X^1) = \alpha_X^1 + \beta_1^X \epsilon_1$$

si on pose

$$\begin{aligned} \gamma_{X1} &= \frac{\alpha_X^1}{1 + \beta_X^1} \\ \beta_{X1} &= \frac{\beta_1^X}{1 + \beta_X^1} \end{aligned}$$

il vient

$$\epsilon_X = \gamma_{X1} + \beta_{X1} \epsilon_1$$

de même

$$\epsilon_Y = \gamma_{Y1} + \beta_{Y1} \epsilon_1$$

et

$$\epsilon_Z = \gamma_{Z1} + \beta_{Z1} \epsilon_1$$

D'autre part :

$$Q_1^2 = \alpha_{12} + \beta_{12}^1 \epsilon_2 - \beta_{11}^2 \epsilon_1$$

Une équation supplémentaire qui permet de déterminer chaque inconnue est fournie soit par le moment dipolaire de la molécule, soit par l'équation de neutralité électrique. La condition non utilisée sert alors de vérification.

II - APPLICATION DE LA METHODE AUX ALCYNES.

La théorie d'Eyring ne peut pas être appliquée aux molécules conjuguées. En effet, si une légère modification de β n'entraîne qu'une faible variation de la charge, il n'en est pas de même pour le coefficient α et par suite pour γ .

Il est donc important de vérifier dans quelle mesure les coefficients α et γ dépendent de l'hybridation des atomes considérés et si la méthode est applicable aux composés insaturés.

Cette vérification est effectuée à l'aide des données de Gounelle (13) rassemblées dans le tableau II, en utilisant le chloroacétylène et le propyne.

Les coefficients sont déterminés en attribuant à la liaison C-H du méthane l'un des moments dipolaires suivants :

$$\mu_{C^+H^-} = 0,3 \text{ D} \quad ; \quad \mu = 0 \quad ; \quad \mu_{C^-H^+} = 0,3 \text{ D}$$

qui correspondent aux différentes polarités possibles. A chacune de ces valeurs correspond un coefficient γ_{HC} dont les valeurs respectives sont :

$$- 0,418 \cdot 10^{-10} \text{ uescgs}, \quad 0 \text{ et } + 0,418 \cdot 10^{-10} \text{ uescgs}.$$

TABLEAU II

COEFFICIENTS DE EYRING.

Liaison ab	β_a^b	β_b^a	β_{ab}	γ_{ab}		
				C-H ⁺	O	C ⁺ H ⁻
C - C	0,43	0,43	0			
Cl - C	0,744	1,23	0,71	- 0,584	- 1,49	- 2,40
Br - C	0,710	1,55	0,91	- 0,354	- 1,44	- 2,53
I - C	0,762	2,27	1,29	+ 0,081	- 1,42	- 2,82
H - C	2,46	0,434	0,13	0,418	0	- 0,418
C $\equiv$ C	2,84	2,84	0			

TABLEAU III

ESSAI DE DETERMINATION DE $\gamma_{\equiv C-H}$
CHARGES ELECTRONIQUES DU PROPYLENE.

	C ⁺ H ⁻	C-H ⁺
H ⁺	- 0,882	+ 0,056
ϵ_1	+ 0,569	- 0,135
ϵ_2	+ 0,458	- 0,163
ϵ_3	+ 0,797	- 0,728
H	- 0,314	+ 0,323
γ	- 0,955	+ 0,074

1° - Calcul des charges atomiques nettes du chloroacétylène.

La géométrie et le moment dipolaire du chloroacétylène sont connus (14,15).

$$\begin{array}{llll} \text{C-H} & = & 1,052 \text{ A}^\circ & \text{C}\equiv\text{C} & = & 1,211 \text{ A}^\circ \\ \text{C-Cl} & = & 1,632 \text{ A}^\circ & \mu & = & 0,44 \text{ D} \end{array}$$

Un premier essai, en utilisant les valeurs de $\gamma_{\text{C-Cl}}$ et $\gamma_{\text{C-H}}$ déterminées pour les halogénoalcanes (Tableau II), conduit à des charges erronées. En effet, le moment dipolaire trouvé à partir de ces charges est deux fois plus grand que le moment expérimental.

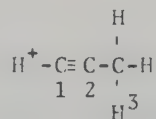
Il existe dans la molécule $\text{H-C}\equiv\text{C-Cl}$ des effets électroniques qui rendent nécessaire la détermination de nouveaux coefficients.

Dans une première hypothèse, on considère que l'atome d'halogène est affecté en premier lieu par cet effet électronique. Le calcul d'une nouvelle valeur de $\gamma_{\text{C-Cl}}$ est effectué en conservant le coefficient $\gamma_{\text{C-H}}$. Le moment dipolaire expérimental est introduit dans le calcul et la condition d'électroneutralité sert de vérification.

La somme des charges positives est différente de la somme des charges négatives. L'atome d'hydrogène acétylénique est donc affecté, lui aussi, par cet effet électronique.

2° - Détermination de $\gamma_{\text{C-H}}$

On a tenté de déterminer $\gamma_{\text{C-H}}$ à partir de la molécule de propyne



dont l'atome d'hydrogène acétylénique ne présente pas de conjugaison.

La géométrie de cette molécule est également bien connue (14,15).

$$\begin{array}{llll} \text{C-H} & = & 1,112 \text{ A}^\circ \\ \text{C-C} & = & 1,458 \text{ A}^\circ \\ \text{C}\equiv\text{C} & = & 1,207 \text{ A}^\circ \\ \equiv\text{C-H} & = & 1,06 \text{ A}^\circ \end{array}$$

De plus, la valeur algébrique de son moment dipolaire a été déterminée (16).

$${}^{\mu}\text{CH}_3 - \text{C}\equiv\text{C-H} = - 0,75 \text{ D}$$

Les valeurs des charges électroniques obtenues dans les deux cas extrêmes sont rassemblées dans le tableau III.

Dans l'hypothèse de la polarité C^+H^- , l'atome d'hydrogène acétylénique porte une charge négative alors que cet atome est accepteur d'électrons. Il apparaît immédiatement que ce résultat ne peut pas être retenu.

L'hypothèse C^-H^+ conduit bien à une charge positive sur le proton acétylénique. Mais les protons du groupement méthyle portent eux aussi une charge positive, ce qui est contraire à l'expérience et conduit à refuser ces valeurs.

L'impossibilité d'obtenir des charges électroniques exactes oblige à admettre que la liaison entre un carbone sp^3 et un carbone sp est un cas particulier. Le coefficient $\alpha_{C-C\equiv}$ doit avoir une valeur différente de zéro qu'il faut déterminer.

III - DETERMINATION DES COEFFICIENTS $\alpha_{C-C\equiv}$ ET $\gamma_{H-C\equiv}$

Des paragraphes précédents ressort la nécessité de déterminer de nouveaux coefficients $\alpha_{C-C\equiv}$ et $\gamma_{H-C\equiv}$ pour les alcynes.

Pour obtenir un nombre suffisant d'équations deux alcynes sont étudiés simultanément : le propyne et le chloro-3-propyne-1 dont la géométrie et le moment dipolaire (14,15,17) sont connus.

C-Cl	=	1,7802 A°	< CCCl	=	112°9'
C-C	=	1,458 A°			
C≡C	=	1,207 A°	< CCH	=	111°30'
-C-H	=	1,09 A°	μ_{axial}	=	0,99 D (μ_a)
≡C-H	=	1,06 A°	$\mu_{transversal}$	=	1,36 D (μ_t)

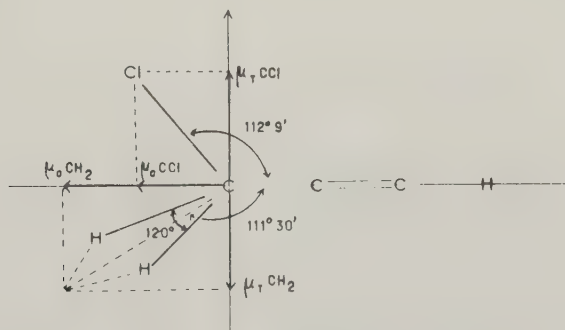
Le calcul est fait en utilisant deux séries d'équations différentes qui font intervenir les moments dipolaires axial et transversal. La concordance des résultats apparaît comme une preuve de leur exactitude.

1° - Géométrie des groupements CH_3 et CH_2Cl .

Dans le cas des groupements non linéaires tels que CH_3 ou CH_2Cl , il faut projeter les moments dipolaires correspondant à chaque liaison sur le même axe.

Pour le groupement CH_3 on considère que chaque liaison CH forme un angle de 120° avec les autres et un angle de 60° avec l'axe de la liaison $\text{C}\equiv\text{C}$. Donc le moment dipolaire résultant est égal à celui d'une liaison C-H .

Le groupement CH_2Cl peut être représenté comme suit :



Ce qui entraîne les équations suivantes pour les moments dipolaires.

$$\mu_{t_{\text{CCl}}} = \mu_{\text{CCl}} \cdot \cos 22^\circ 9'$$

$$\mu_{a_{\text{CCl}}} = \mu_{\text{CCl}} \cdot \cos 67^\circ 51'$$

$$\mu_{t_{\text{CH}_2}} = \mu_{\text{CH}} \cdot 2 \cos 60^\circ \cdot \cos 21^\circ 30'$$

$$\mu_{a_{\text{CH}_2}} = \mu_{\text{CH}} \cdot 2 \cos 60^\circ \cdot \cos 68^\circ 30'$$

Ces équations permettent de déterminer les distances de liaisons utiles aux calculs.

$$R_{t_{\text{CCl}}} = 1,649 \text{ A}^\circ$$

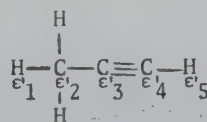
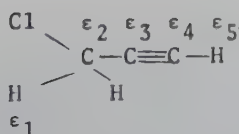
$$R_{a_{\text{CCl}}} = 0,672 \text{ A}^\circ$$

$$R_{t_{\text{CH}}} = 1,014 \text{ A}^\circ$$

$$R_{a_{\text{CH}}} = 0,399 \text{ A}^\circ$$

2° - Premier calcul.

Les charges sont représentées par les symboles figurant sur les schémas suivants :



On utilise la série d'équations suivante. Tout d'abord trois équations à partir du chloro-3-propyne-1,

$$Cl = f(\epsilon_2)$$

$$\epsilon_1 = f(\epsilon_2)$$

$$\mu_t = f(\epsilon_2)$$

permettent de déterminer ϵ_2 , Cl et ϵ_1 .

En reportant ces valeurs dans l'expression des charges, on obtient les 3 équations

$$\epsilon_3 = f(\alpha)$$

$$\epsilon_4 = f(\alpha)$$

$$\epsilon_5 = f(\gamma, \alpha)$$

qui fournissent, en leur adjoignant l'expression de la neutralité électrique, une première équation

$$a_1 + b_1\alpha + c_1\gamma = 0 \quad (1)$$

Les différentes charges du propyne peuvent être écrites en fonction de l'une d'elles et des deux inconnues α et γ .

$$\epsilon'_1 = f(\epsilon'_2)$$

$$\epsilon'_3 = f(\alpha, \epsilon'_2)$$

$$\epsilon'_4 = f(\alpha, \epsilon'_2)$$

$$\epsilon'_5 = f(\gamma, \alpha, \epsilon'_2)$$

Deux hypothèses doivent encore être utilisées. La somme des charges électroniques partielles est nulle, ce qui donne une expression :

$$a' + b'\epsilon'_2 + c'\alpha + d'\gamma = 0 \quad (a)$$

et l'expression du moment dipolaire du propyne, qui donne :

$$a'' + b''\epsilon'_2 + c''\alpha + d''\gamma = 0 \quad (b)$$

Des égalités (a) et (b) on tire une deuxième relation entre α et γ .

$$a_2 + b_2\alpha + c_2\gamma = 0 \quad (II)$$

Ce qui réduit le système à deux équations à deux inconnues.

TABLEAU IV

DETERMINATION DES COEFFICIENTS α ET γ POUR LES DERIVES ACETYLENIQUES

Polarité de la liaison	C ⁻ H ⁺	O	C ⁺ H ⁻
α	0,459	1,289	2,130
γ	0,428	0,615	7,790

TABLEAU V

CHARGES ELECTRONIQUES DU CHLORO ET DU BROMO ACETYLENE

	H - C $\equiv$ C - Cl			H - C $\equiv$ C - Br		
	C ⁺ H ⁻	O	C ⁻ H ⁺	C ⁺ H ⁻	O	C ⁻ H ⁺
ϵ_1	0,718	0,561	0,394	0,708	0,550	0,387
ϵ_2	- 0,549	- 0,410	- 0,261	- 0,630	- 0,495	- 0,316
ϵ_3	- 0,489	- 0,356	- 0,215	- 0,603	- 0,476	- 0,291
ϵ_4	0,319	0,205	0,082	0,526	0,421	0,220
$\gamma \equiv C - X$	0,666	0,458	0,235	1,074	0,855	0,485

3° - Deuxième calcul.

La différence avec le calcul précédent consiste à introduire le moment dipolaire axial du chloro-3-propyne-1, ce qui évite de se servir du propyne.

Comme précédemment, on utilise la série d'équations :

$$\begin{aligned} C_1 &= f(\epsilon_2) \\ \epsilon_1 &= f(\epsilon_2) \\ \mu_T &= f(\epsilon_2) \\ \epsilon_3 &= f(\alpha) \\ \epsilon_4 &= f(\alpha) \\ \epsilon_5 &= f(\alpha, \gamma) \\ \Sigma \epsilon &= 0 \end{aligned}$$

Ce qui permet d'établir la relation :

$$a_1 + b_1 \alpha + c_1 \gamma = 0 \quad (I)$$

C'est ensuite l'expression du moment dipolaire axial,

$$\mu_a = f(\alpha, \gamma)$$

qui permet de trouver la relation entre α et γ .

$$a_2 + b_2 \alpha + c_2 \gamma = 0 \quad (II)$$

La résolution du système des deux équations (I) et (II) à deux inconnues permet de déterminer α et γ .

4° - Résultats.

Le premier et le deuxième calcul donnent des charges électroniques très voisines, ce qui permet de considérer comme exactes les valeurs de α et γ proposées dans le tableau IV. On dispose ainsi des coefficients nécessaires pour calculer les charges électroniques des dérivés acétyléniques.

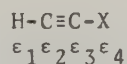
IV - DETERMINATION DE $\gamma_{\equiv C-Cl}$ ET $\gamma_{\equiv C-Br}$

Pour calculer les charges électroniques des halogéno-1-alcynes-1, il faut déterminer les coefficients :

$$\gamma_{\equiv C-Cl} \quad , \quad \gamma_{\equiv C-Br} \quad \text{et} \quad \gamma_{\equiv C-I}$$

Ce calcul est possible directement pour les deux premiers en utilisant les données de la littérature pour le chloro et le bromoacétylène. Il n'en est pas de même pour $\gamma_{\equiv C-I}$, car on ne possède pas de renseignements suffisants sur l'iodoacétylène ou l'iodo-1-pentyne-1. Ce dernier coefficient sera calculé ultérieurement.

Les charges des halogénoacétylènes sont symbolisées comme suit :



Les données concernant le bromoacétylène sont les suivantes (18) :

$$\begin{array}{lll} C-Br & = & 1,784 \text{ A}^\circ \\ C \equiv C & = & 1,216 \text{ A}^\circ \quad \mu = 0,100 \text{ D} \\ C-H & = & 1,051 \text{ A}^\circ \end{array}$$

L'examen du tableau V permet de choisir l'hypothèse qui sera utilisée dans les calculs suivants.

L'hypothèse de la polarité C^-H^+ de la liaison CH du méthane est retenue. C'est en effet elle qui donne les charges électroniques les plus conformes à l'expérience. Les charges positives calculées pour le chlore ou le brome sont sûrement beaucoup trop grandes dans les autres hypothèses.

V - APPLICATION AU PENTYNE-1, AU CHLORO-1-PENTYNE-1 ET AU BROMO-1-PENTYNE-1.

Les charges électroniques des alcynes-1 et des halogéno-1-alcynes-1 sont symbolisées comme indiqué sur le schéma :

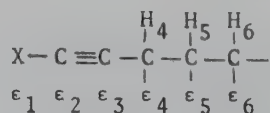


TABLEAU VI

CHARGES ELECTRONIQUES DES ALCYNES-1 ET HALOGENO-1-ALCYNES-1

	Pentyne-1	Chloro-1 pentyne-1	Bromo-1 pentyne-1	Iodo-1 pentyne-1
ϵ_6	- 0,841	- 0,840	- 0,841	- 0,841
ϵ_5	- 0,645	- 0,640	- 0,642	- 0,643
ϵ_4	- 0,393	- 0,370	- 0,380	- 0,387
ϵ_3	- 0,417	- 0,306	- 0,355	- 0,385
ϵ_2	- 0,406	- 0,243	- 0,314	- 0,360
ϵ_1	+ 0,375	+ 0,063	+ 0,199	+ 0,286
H ₆	+ 0,309	0,309	+ 0,309	+ 0,309
H ₅	+ 0,334	0,335	+ 0,335	+ 0,334
H ₄	+ 0,367	0,370	+ 0,369	+ 0,368
γ	0,428	0,235	0,484	0,75

Ces charges sont calculées à partir des relations :

$$\epsilon_1 = f(\epsilon_2)$$

$$\epsilon_2 = f(\epsilon_3)$$

$$\epsilon_3 = f(\epsilon_4)$$

$$\epsilon_4 = f(\epsilon_5)$$

$$\epsilon_5 = f(\epsilon_6)$$

ϵ_6 est obtenu par identification

$$\epsilon_6 = f(\epsilon_5) = f(\epsilon_6)$$

En reportant cette valeur dans les diverses équations on détermine les différentes charges qui figurent dans les trois premières colonnes du tableau VI.

VI - CALCUL DES CHARGES ELECTRONIQUES DE L'iodo-1-pentyne-1.

Le coefficient $\gamma_{\equiv C-I}$, indispensable pour calculer les charges électroniques de l'iodo-1-pentyne-1, n'est pas connu.

Pour déterminer simultanément ce coefficient et les charges électroniques, il faudrait utiliser le moment dipolaire de ce composé dont la géométrie est malheureusement inconnue.

On procède par analogie en considérant que le moment dipolaire des halogéno-1-alcynes-1 ($R-C\equiv C-X$) est la résultante de deux moments orientés selon l'axe de la liaison $C\equiv C-X$. Ceci permet de déterminer un moment dipolaire moyen μ_R qui sert au calcul du moment dipolaire du groupe $C\equiv C-I$. La comparaison de ce moment avec le moment théorique permet de calculer $\gamma_{\equiv C-I}$ et partant les charges électroniques.

a) Détermination de μ_R .

Le moment dipolaire du pentyne-1 ou d'un halogéno-1-pentyne-1 $R-C\equiv C-X$ peut s'écrire :

$$\mu = \mu_{X-C\equiv C} + \mu_R$$

Le moment dipolaire μ a été mesuré en phase liquide pure. En comparant avec les données de la littérature (19) on peut admettre que ces mesures sont assez précises pour le but recherché.

D'autre part, le moment du groupe $X-C\equiv C$ est calculé à l'aide des charges électroniques, (Tableau VI) en considérant que les trois atomes sont alignés.

$$\mu = - R_{CX} \epsilon_1 - R_{C\equiv C} Q_2^3 + \mu_R$$

avec

$$Q_2^3 = \alpha_2^3 + \beta_3^2 \epsilon_3 - \beta_2^3 \epsilon_2$$

$$\alpha_2^3 = 0$$

$$\beta_3^2 = \beta_2^3 = 2,84 \quad (\text{Tableau III})$$

d'où

$$\mu = - R_{CX} \epsilon_1 - R_{C\equiv C} (\epsilon_3 - \epsilon_2) 2,84 + \mu_R$$

Les données expérimentales et le résultat sont consignés dans le tableau VII.

b) Calcul des charges de l'iodo-1-pentyne-1 en fonction de γ_{C-I} .

Le calcul des charges électroniques de l'iodo-1-pentyne-1 en fonction de γ , qui reste inconnu, est mené de la manière habituelle, et conduit à la série d'équations suivantes :

ϵ_1	=	- 0,162	+	0,59 7	γ
ϵ_2	=	- 0,125	-	0,31 3	γ
ϵ_3	=	- 0,226	-	0,21 2	γ
ϵ_4	=	- 0,353	-	0,04 5	γ
ϵ_5	=	- 0,636	-	0,00 9	γ
ϵ_6	=	- 0,839	-	0,00 2	γ
H_6	=	0,309	-	0,00 0	γ
H_5	=	0,335	-	0,00 1	γ
H_4	=	0,372	-	0,00 6	γ

La décroissance avec la distance de l'effet inductif de l'atome X sur le reste de la molécule, est bien traduite par la valeur du coefficient de γ

c) Calcul de $\mu_{C\equiv C-I}$.

La méthode de Eyring permet de calculer le moment dipolaire de la molécule d'iodo-1-pentyne-1 en fonction de γ et μ .

TABLEAU VII

MOMENT DIPOLAIRE DU RADICAL C_3H_7 DU PENTYNE-1

ET DES HALOGENO-1-PENTYNES-1.

	$R_C - X$	$R_C \equiv C$	μ	ν_R
Pentyne-1	1,06	1,204	0,78	1,14
Chloro-1-pentyne-1	1,68	1,210	1,24	1,13
Bromo-1-pentyne-1	1,80	1,204	1,10	1,32
Iodo-1-pentyne-1	2,03	1,180	0,77	

$$0,77 = - 2,03 (\epsilon_1) - 1,180 (2,84) (\epsilon_3 - \epsilon_2) + \mu_R$$

Soit

$$0,10 - \mu_R = - 1,54 \, 719 \, \gamma$$

Une valeur moyenne ($\gamma = 0,75$) est obtenue en considérant les plus grandes variations possibles de μ_R .

$$\text{Pour } \mu_R = 1,10 \quad \text{on a} \quad \gamma = 0,65$$

$$\text{Pour } \mu_R = 1,35 \quad \text{on a} \quad \gamma = 0,80$$

Les charges qui figurent dans la dernière colonne du tableau VI ont été calculées à partir de cette valeur de γ . Elles sont en bon accord avec les valeurs des autres colonnes.

VII - DISCUSSION.

1° - Valeur des résultats.

Le calcul des charges par la méthode de Eyring peut paraître à priori difficile dans l'étude des alcynes et des halogéno-1-alcynes-1. Il est basé sur la considération de l'effet inductif et ne tient pas compte des délocalisations électroniques π possibles.

Il a été vu que seuls les coefficients β restent inchangés, car ils ne dépendent pas de la polarisabilité de l'atome considéré. Par contre, il a fallu calculer de nouveaux coefficients α .

La méthode de Eyring utilise uniquement des données expérimentales : moment dipolaire partiel ou total de la molécule considérée. Le problème du calcul des charges est traité en utilisant des coefficients corrigés pour tenir compte d'une délocalisation électronique éventuelle. Ceci revient à attribuer aux atomes une polarisabilité "fictive" et à considérer comme un effet inductif la somme des effets inductifs et mésomère existant dans la molécule.

Grâce à cet artifice on calcule les charges existant réellement sur les atomes, sans distinguer l'effet électronique qui en est la cause.

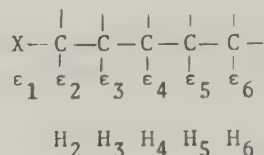
2° - Essai d'interprétation des charges électroniques.

a) Comparaison avec les dérivés saturés.

La méthode de Eyring s'applique sans difficulté aux halogénoalcane

Les résultats obtenus dans l'hypothèse C^--H^+ sont rassemblés dans le tableau VIII (cette hypothèse est retenue pour la comparaison avec les alcynes).

Les atomes et leurs charges sont symbolisés comme suit :



Le "profil des charges" des dérivés saturés ou acétyléniques est représenté sur les figures 2 et 3.

Dans le cas des alcanes, seul l'effet inductif des atomes d'halogène est en cause. Une perte de charge importante se produit sur le premier atome de carbone et se traduit par une charge électronique inférieure à celle des carbones suivants. Cette perte d'électrons augmente avec l'effet inductif de l'halogène et s'atténue dès le troisième atome de carbone de la chaîne. (Voir VI, b)).

Sur la figure 3 on note un déplacement des charges électroniques de l'atome d'hydrogène ou d'halogène vers le groupement éthyne. On remarque surtout la singularité du deuxième atome de carbone de la chaîne : il conserve une charge négative supérieure à celle du premier atome. Ce point sera particulièrement important pour l'étude des associations par liaison hydrogène (Chapitre IV).

Le simple examen de ces deux graphiques met en évidence la différence des propriétés électroniques des alcynes et des alcanes.

b) Essai d'interprétation.

Un atome d'halogène situé en α d'une triple liaison peut agir sur celle-ci par trois effets différents (20) :

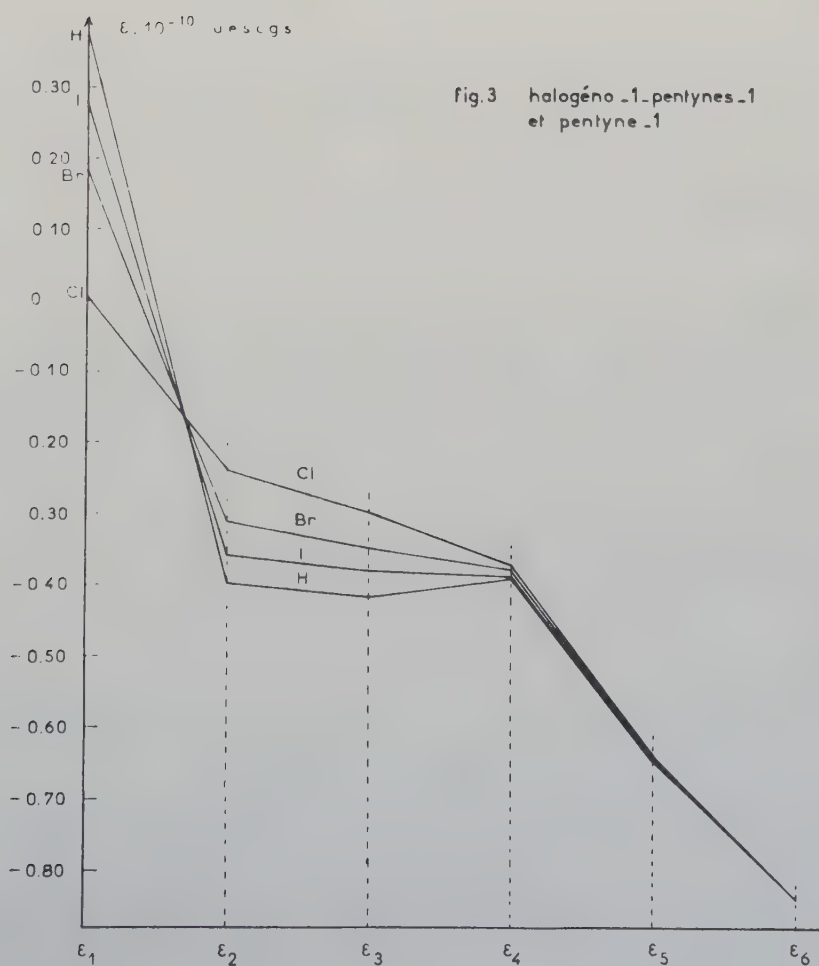
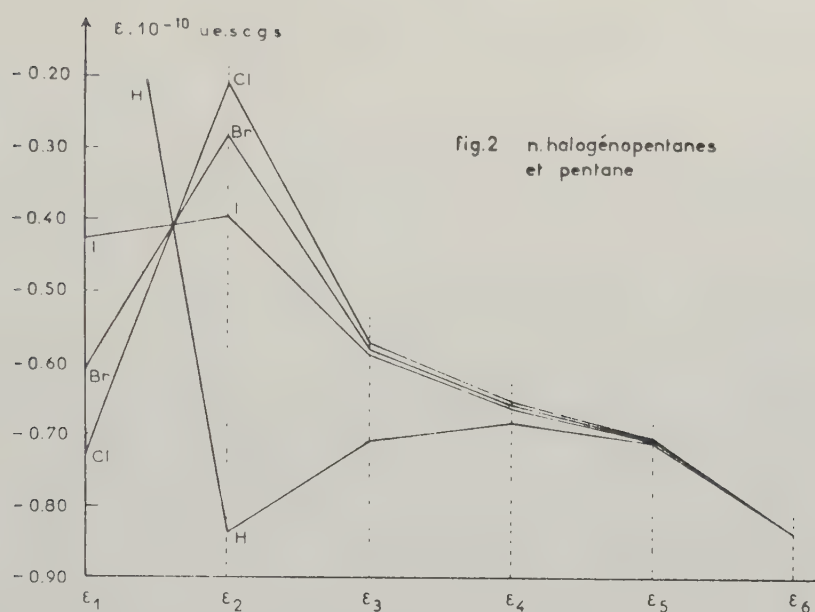
- Un effet inductif $I\sigma$ qui peut être donneur ou accepteur selon l'électronégativité relative des atomes concernés.
- Un effet R, qui englobe l'effet mésomère (polarisation à l'état fondamental) et l'effet électromère (polarisabilité possible à l'état excité).
- Un effet inductif $I\pi$ qui provient d'une répulsion des électrons π de la liaison $C\equiv C$ et des électrons p de symétrie π de l'atome d'halogène. Cette répulsion est basée sur le principe d'exclusion de Pauli.

TABLEAU VIII

CHARGES ELECTRONIQUES NETTES SUR LES HALOGENOALCANES

	Pentane	Chloro- pentane	Bromo- pentane	Iodo- pentane
ϵ_1	0,307	- 0,731	- 0,611	- 0,429
ϵ_2	- 0,856	- 0,207	- 0,282	- 0,395
ϵ_3	- 0,706	- 0,568	- 0,584	- 0,608
ϵ_4	- 0,681	- 0,652	- 0,655	- 0,660
ϵ_5	- 0,706	- 0,700	- 0,700	- 0,701
ϵ_6	- 0,856	- 0,854	- 0,854	- 0,855
H_6	0,307	0,307	0,307	0,307
H_5	0,326	0,327	0,327	0,327
H_4	0,329	0,333	0,333	0,332
H_3	0,326	0,344	0,342	0,339
H_2	0,307	0,391	0,381	0,366

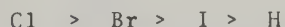
profil de charges électroniques partielles



Quelle est l'influence de ces divers effets dans les molécules d'halogéno-1-alcynes-1 ?

Les quatre composés acétyléniques présentent un "profil de charge" analogue, qui permet de penser que le mécanisme de la délocalisation électronique est de nature comparable.

La répartition des charges, dans le pentyne-1 peut être attribuée à un effet inductif $I\sigma$ donneur d'électron de l'atome d'hydrogène. En effet, l'électronégativité d'un atome dépend de son état d'hybridation. En particulier un atome de carbone sp est plus électronégatif qu'un atome sp^3 , ce qui explique le caractère acide de l'atome d'hydrogène acétylénique. Il en est de même si l'électronégativité de l'atome de carbone est supérieure à celle des atomes d'halogène : il attire vers lui les électrons de la liaison C-X. Cette attraction est favorisée par la polarisabilité de l'atome d'halogène considéré. Etant donnés les ordres des polarisabilités ($I > Br > Cl$) et de la différence des électronégativités, le phénomène global apparaît comme un effet inductif $I\sigma$, donneur d'électron, de l'halogène ou de l'hydrogène. Cet effet croît dans l'ordre :



Ceci correspond bien à la valeur relative des charges positives apparues sur les atomes d'halogène et d'hydrogène.

La charge négative au niveau du deuxième atome de carbone de la triple liaison paraît anormalement grande.

Un effet inductif s'atténue très vite d'une part et d'autre part cette charge devrait être maximum dans le cas de l'effet inductif le plus grand. Or, ce n'est pas le cas puisque la différence des charges sur la triple liaison croît dans l'ordre :



L'effet inductif du radical alcoyle reste très probablement constant et ne suffit pas à expliquer cette distribution de charges.

Il doit s'agir d'un effet inductif $I\pi$ des atomes d'halogène, qui tend à repousser les électrons et à augmenter la polarité de la liaison triple.

Effectivement, l'atome de chlore est le plus apte à produire cet effet, dont l'intensité décroît de l'atome de brome à l'atome d'iode.

Peut-on invoquer la participation d'un effet de résonance R à ce mécanisme ?

Un effet de résonance + R tendant en particulier à augmenter la charge négative sur le deuxième carbone de la triple liaison et la charge positive sur l'atome d'halogène peut se superposer aux deux effets précédents. Mais un effet - R provenant de l'utilisation des orbitales d des atomes d'halogène les plus lourds, est également possible (20). L'effet - R dont l'importance augmente en même temps que celle de l'effet + R réduirait progressivement la contribution de ce dernier. Cette remarque explique les raisons pour lesquelles aucun de ces deux effets de résonance n'a pu être mis en évidence d'un façon certaine.

Ce raisonnement est illustré par la figure 4.

Les résultats se trouvent en bon accord avec les valeurs des moments dipolaires rassemblés dans le tableau I de l'annexe III. L'ordre de grandeur des moments dipolaires de liaison est schématisé par des vecteurs (figure 5). En passant du dérivé iodé au chloré le moment dipolaire de la liaison C-X diminue tandis que celui des liaisons $C\equiv C$ et $\equiv C-C$ augmente, mais les vecteurs sont de même sens, ce qui explique l'accroissement du moment dipolaire total de la molécule. L'intensité des bandes d'absorption infrarouge confirme cette interprétation. Les coefficients d'extinction molaire pour la triple liaison de l'iodo-1-pentyne-1 du bromo et du chloro sont respectivement 2, 6 ; 5,5 et $15 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{l.mole}^{-1}$ dans le tétrachlorure de carbone.

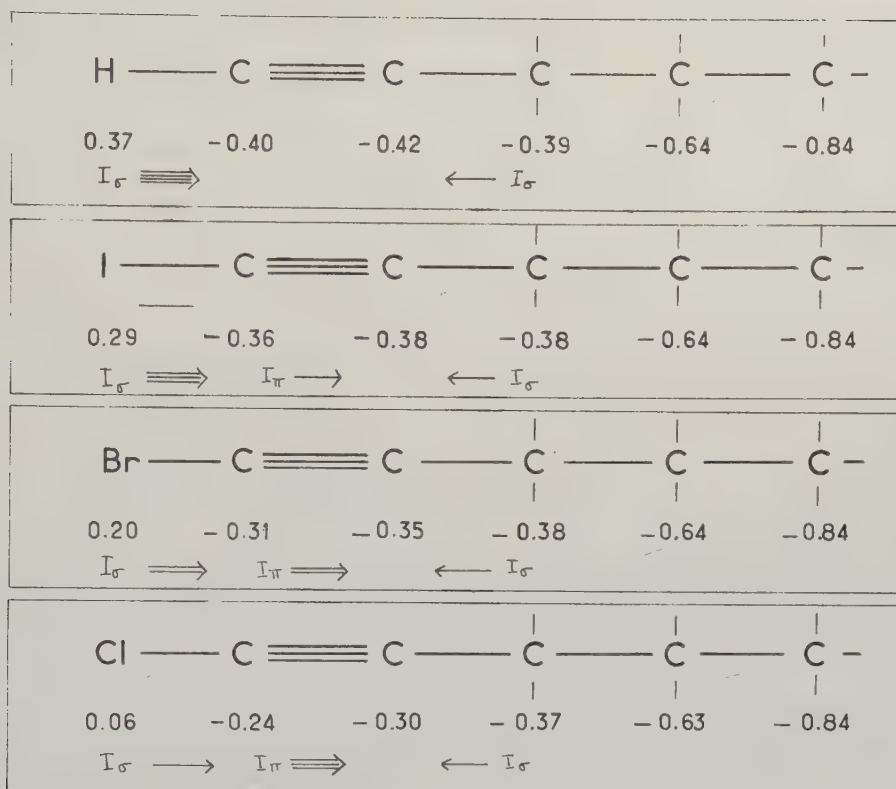


fig.4 Comparaison des effets inductifs dans l'alcyne_1 et les halogéno_1_alcynes_1.

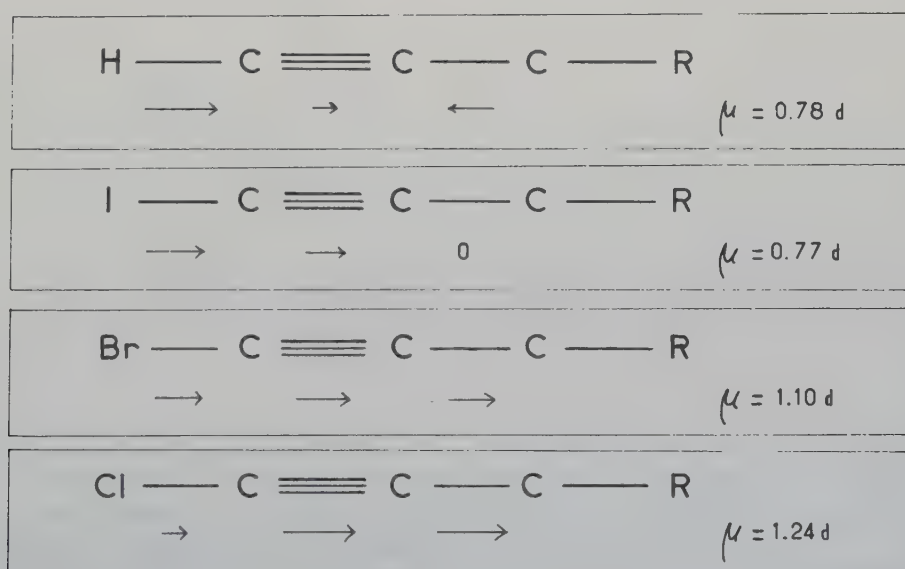


fig.5 Comparaison des moments dipolaires partiels dans l'alcyne_1 et les halogéno_1_alcynes_1

C. CALCUL D'ELECTRONEGATIVITES

Pauling (2) a défini l'électronégativité comme une mesure de la faculté que possède un atome, dans une molécule, d'attirer à lui les électrons.

Des réarrangements électroniques au sein d'une molécule se traduisent par une variation de l'électronégativité des atomes : elle augmente quand une charge positive apparaît.

Braillon (21) distingue les échelles qui attribuent à chaque atome une électronégativité unique (22) des échelles actuelles. Ces dernières (23-27) tiennent compte de l'état de valence de l'atome dans la molécule considérée, de la charge électronique de l'atome et de l'environnement. Il est intéressant de calculer les électronégativités en utilisant les charges électroniques partielles déjà déterminées.

I - METHODE DE HUHEEY.

1° - Principe de la méthode.

Huheey (27) utilise les résultats de plusieurs auteurs (23-26) et propose une méthode simplifiée. Il suppose que l'électronégativité de chaque atome est une fonction linéaire de la charge électronique qu'il possède.

$$X = a + b \delta$$

a représente l'électronégativité inhérente à l'atome isolé et correspond approximativement à l'électronégativité atomique statique.

b est un coefficient de charge.

δ est la charge partielle résultant du gain ou de la perte d'électrons quand l'atome est engagé dans une liaison.

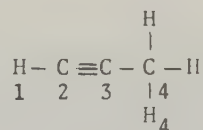
a et b dépendent de l'hybridation de l'atome envisagé.

Huheey a pu étendre sa méthode à la détermination des électronégativités de groupes d'atomes ou de radicaux contenant éventuellement des liaisons multiples.

2° - Application au propyne et aux halogéno-1-propynes.

Les charges électroniques du propyne et des halogéno-1-propyne ont été déterminées comme précédemment.

Le schéma suivant a été adopté pour représenter les molécules étudiées.



Les électronégativités utilisées pour chaque atome sont groupées dans le tableau IX.

Dans les tableaux X, XI, XII et XIII, ϵ représente la charge électronique partielle exprimée en ues cgs. Cette même charge, symbolisée par δ est exprimée en nombre d'électrons.

A partir de ces valeurs, on a calculé l'ionicté des liaisons. Comme le proposent Hinze, Whitehead et Jaffé (25,26,30) l'ionicté i d'une liaison A-B est exprimée par

$$i = \frac{a_A - a_B}{b_A + b_B}$$

a_A , a_B , b_A et b_B sont les coefficients de l'expression de l'électronégativité définie par Huheey.

II - METHODE DE MULLIKEN.

L'électronégativité X d'un atome est donnée par la relation (31) :

$$X_{(\delta)} = X_{(0)} + (I - A) \delta$$

$X_{(\delta)}$ est l'électronégativité de l'atome portant une charge électronique δ .
 $X_{(0)}$ est l'électronégativité de l'atome considéré comme isolé et sans charge.
 δ est la charge électronique partielle qui apparaît sur un atome du fait des liaisons qu'il forme.

TABLEAU IX

CALCUL DES ELECTRONEGATIVITES D'APRES HUHEEY

	Etat	a	b	X _P
H	s non hybridé	7,17	12,85	2,20
Cl	p non hybridé	9,38	11,30	2,94
Br	p non hybridé	8,40	9,40	2,61
I	p non hybridé	8,10	9,15	2,51
C	sp ³	7,98	13,27	2,47
C	sp	10,39	14,08	3,26
CH ₃	sp ³	7,37	3,24	2,27
CH ₃ - C ≡ C	sp	6,32	2,23	2,59

a et b sont les coefficients de la relation de Huheey exprimés dans l'échelle de Mulliken (10).

X_P est la partie "statique" a de l'électronégativité exprimée dans l'échelle de Pauling.

On passe de l'échelle d'électronégativité de Mulliken X_M à celle de Pauling X_P par la relation :

$$X_P = 0,336 (X_M - 0,615) \quad (6)$$

TABLEAU X

PROPYLENE

CHARGES ELECTRONIQUES PARTIELLES ET ELECTRONEGATIVITES ATOMIQUES

	ϵ	δ	X_M	X_P	Ionicité
1	0,37220	+ 0,0775	8,17	2,54	0,05604
2	- 0,42656	- 0,0888	9,14	2,86	0,00329
3	- 0,44571	- 0,0928	9,08	2,84	0,16709
4	- 0,54237	- 0,1129	6,48	1,97	
H ₄	0,34749	+ 0,0723	8,10	2,51	

TABLEAU XI

CHLORO-1-PROPYLENE

CHARGES ELECTRONIQUES PARTIELLES ET ELECTRONEGATIVITES ATOMIQUES

	ϵ	δ	X_M	X_P	Ionicité
1	0,05148	+ 0,0107	10,59	3,35	0,04748
2	- 0,25822	- 0,0538	9,63	3,03	0,01102
3	- 0,33102	- 0,0689	9,42	2,96	0,17897
4	- 0,51528	- 0,1073	6,56	1,20	
H ₄	+ 0,35101	+ 0,0731	3,11	2,52	

TABLEAU XII

BROMO-1-PROPYLENE

CHARGES ELECTRONIQUES PARTIELLES ET ELECTRONEGATIVITES ATOMIQUES

	ϵ	δ	X_M	X_P	Ionicité
1	+ 0,16558	+ 0,03864	8,76	2,74	0,03683
2	- 0,32862	- 0,06842	9,43	2,96	0,00802
3	- 0,37898	- 0,07891	9,28	2,91	0,17394
4	- 0,52661	- 0,10964	6,53	1,99	
H ₄	+ 0,34954	+ 0,07278	8,10	2,51	

TABLEAU XIII

iodo-1-propylene

CHARGES ELECTRONIQUES PARTIELLES ET ELECTRONEGATIVITES ATOMIQUES

	ϵ	δ	X_M	X_P	Ionicité
1	+ 0,26936	+ 0,05608	8,61	2,69	0,03853
2	- 0,37259	- 0,07757	9,30	2,92	0,00595
3	- 0,40894	- 0,08514	9,19	2,88	0,17070
4	- 0,53369	- 0,11112	6,51	1,98	
H ₄	0,34862	+ 0,07258	8,10	2,51	

TABLEAU XIV

PROPYLE ET HALOGENO-1-PROPYLENES

ELECTRONEGATIVITES ATOMIQUES CALCULEES PAR
LA METHODE DE MULLIKEN

	Cl	Br	I	H
I	13,01	11,84	10,48	13,595
A	3,76	3,55	3,29	0,747
δ	0,011	0,040	0,055	0,080
$X_{(0)}$ échelle Mulliken	9,38	8,40	8,10	7,17
$X_{(\delta)}$ échelle Mulliken	9,40	8,73	8,42	8,21
$X_{(\delta)}$ échelle de Pauling	2,97	2,72	2,64	2,55

TABLEAU XV

CARACTERE IONIQUE DE LA LIAISON CARBONE HALOGENE

	Chandra	Mikhailov	Présent Travail
$\text{CH}_3\text{C} \equiv \text{C} - \text{Cl}$	0,033	0,054	0,047
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{Br}$	0,002	0,013	0,037
$\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{I}$	0,49	0,066	0,038
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	0,145		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	0,111		
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	0,065		
CH_3Cl		0,150	
CH_3Br		0,109	
CH_3I		0,063	

I et A sont le potentiel d'ionisation et l'affinité électronique de l'atome.

Cette relation a également été appliquée au propyne et aux halogéno-1-propynes. Les potentiels d'ionisation I et les affinités électroniques A de l'hydrogène et des trois atomes d'halogène sont prises dans les tables de Watanabe et Vedeneyev (32,33).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau XIV. Ils sont en excellent accord avec les valeurs auxquelles conduit la méthode de Huheey.

III - DISCUSSION.

L'expression des électronégativités n'apporte pas de renseignements nouveaux par rapport aux charges électroniques partielles. Il s'agit seulement d'un moyen d'expression commode qui permet de se référer à des valeurs connues.

Les électronégativités des atomes d'hydrogène et d'halogènes acétyléniques augmentent. Ceci correspond à l'apparition de charges positives sur ces atomes. Les électronégativités des atomes de carbone 2 et 3 du propyne sont proches de la valeur 2,83 attribuée par Gordy (34) aux atomes de carbone d'hybridation sp . Ce n'est pas le cas pour les dérivés halogénés. Les électronégativités des atomes de carbone participant à la triple liaison dépendent de la nature de l'atome d'halogène adjacent. Ceci met en évidence la perturbation électronique due à la présence des halogènes. Ces valeurs relatives sont confirmées par la variation du pouvoir accepteur de proton des dérivés du pentyne. La constante d'association est la plus forte pour les alcynes-1. Elle décroît pour les dérivés halogénés. C'est avec le dérivé chloré que cette constante est la plus faible (Chapitre IV).

Le caractère ionique des liaisons carbone halogène obtenu dans le présent travail est comparé aux valeurs données par Chandra et Chandra (35) et Mikhaïlov (36) (Tableau XV). Les premiers utilisent la définition du caractère ionique selon Wilshurst (37) et calculent les électronégativités des radicaux à partir de charges efficaces obtenues par des interactions de liaisons. Mikhaïlov a déterminé le caractère ionique par résonance quadrupolaire.

On constate sur le tableau XV que l'accord est excellent quand il s'agit de composés saturés, mais qu'il n'en est plus de même pour les dérivés acétyléniques. Les différentes méthodes utilisées tiennent, en effet, plus ou moins compte des phénomènes électroniques qui interviennent.

Le caractère ionique de la liaison carbone halogène des dérivés saturés est grand. Ceci peut s'expliquer par le fait que les atomes participant

à cette liaison sont polarisables. Cette polarisabilité dans le cas des dérivés insaturés, favorise les échanges électroniques et entraîne une diminution du caractère ionique des liaisons.

CONCLUSION.

Le caractère particulier de l'atome d'iode des iodo-1-alcynes-1, qui sont accepteurs d'électron, et l'atténuation de cette possibilité pour les atomes de brome et de chlore peut s'expliquer par la polarisabilité comparée de ces atomes.

Les effets inductifs $I\sigma$ et $I\pi$ semblent en majeure partie, être responsables des propriétés des atomes d'hydrogène et d'halogène acétyléniques.

Maintenant, il sera nécessaire de confronter cette interprétation théorique avec l'expérience ; car ce travail repose sur une hypothèse de départ arbitraire : la polarité de la liaison carbone hydrogène. Cette confrontation fait l'objet du chapitre suivant.

- 1 - W. GORDY.
J. Chem. Phys. (1946), 14 n°5, 305.
- 2 - L. PAULING.
The nature of the chemical bond. Cornell University press.
New-York (1960).
- 3 - P. BARCHEWITZ.
Spectroscopie Infrarouge. Gauthier Villars. Paris (1967).
- 4 - P.N. DAYKIN, S. SUNDARAM, F.F. CLEVELAND.
J. Chem. Phys. (1962), 37 n°5, 1087.
- 5 - J.S. ZIOMEK et F.F. CLEVELAND.
J. Chem. Phys. (1949), 17 n°6, 578.
- 6 - W.J. ORVILLE THOMAS.
The structure of small molecules. Elsevier (1966).
- 7 - LORD et MILLER.
Applied Spectroscopy (1956), 10, 115.
- 8 - WHIFFEN.
Chem. and Ind. (1957), 193.
- 9 - L.J. BELLAMY.
Advance in Infrared group frequency. Methuen. Londres 1968.
- 10 - C. MOREAU et J. SERRE.
Theoret. chim. Acta (Berl.) (1964), 2, 40.
- 11 - R.P. SMITH, T. REE, J.L. MAGEE et H. EYRING.
J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 2263.
- 12 - K.G. DENBIGH.
Trans. Far. Soc. (1940), 36, 936.
- 13 - Y. GOUNELLE.
Thèse. Paris (1969).
- 14 - *Tables of Interatomic distances and configuration in molecules and ions*.
Londres. Chemical Society. (1958).
- 15 - A.L. Mc CLELLAN.
Tables of experimental dipole moments. Freeman.
(San Francisco).

- 16 - W.W. LAURIE et J.S. MUENTER.
J. Amer. Chem. Soc. (1966), 88, 2883.
- 17 - E. HIROTA, T. OKA et Y. MORINO.
J. Chem. Phys. (1958) p. 444.
- 18 - H. JONES, N.L. OWEN et J. SHERIDAN.
Nature T 213 5072 p. 175.
- 19 - C.P. SMYTH.
Dielectric behavior and structure. Mc Graw-Hill.
New-York (1955).
- 20 - J.N. MURRELL, S.F.A. KETTLE et J.M. TEDDER.
Valence theory. John Wiley (Londres) 1965.
- 21 - B. BRAILLON.
Thèse. Caen. 1966.
- 22 - H.O. PRITCHARD et H.A. SKINNER.
Chem. Revs. (1955), 55, 745.
- 23 - R.P. ICZKOWSKI et J.L. MARGRAVE.
J. Amer. Chem. Soc. (1961), 83, 3547.
- 24 - C.K. JØRGENSEN.
Orbitals in atoms and molecules. Academic Press.
(Londres) (1962).
- 25 - J. HINZE et H.H. JAFFE.
J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84, 540.
- 26 - J. HINZE, M.A. WHITEHEAD et H.H. JAFFE.
J. Amer. Chem. Soc. (1963), 85, 148.
- 27 - J.E. HUHEEY.
J. Phys. Chem. (1965), 69, 3284.
- 28 - J.E. HUHEEY
J. Phys. Chem. (1966), 70, 2086.
- 29 - R.S. MULLIKEN.
J. Chem. Phys. (1934), 2, 782.
(1935), 3, 573.
- 30 - J. HINZE et H.H. JAFFE.
J. Phys. Chem. (1963), 67, 1501.
- 31 - A. JULG.
Chimie Théorique. Dunod. (Paris)(1964).
- 32 - K. WATANABE, T. NAKAYAMA et J. MOTTI.
*Final report on ionization potential of molecules by a
photoionization method.*
University of Hawaii. Department of Physics. Décembre 1959.
- 33 - V.I. VEDENEYEV, L.V. GURVICH, V.N. KONDRAT'YEV, V.A. MEDVEDEV
et Ye.L. FRANKOVICH.
Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities.
Arnold (Londres). 1966.
- 34 - W. GORDY.
J. Chem. Physics. (1946), 14, n°5, 305.
- 35 - S. CHANDRA et S. CHANDRA.
Tetrahedron (1966), 22, 3403.

- 36 - B.M. MIKHAILOV.
Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R. (1965), 162, 1097.
- 37 - J.K. WILMSHURST.
J. Chem. Phys. (1959), 30, 561.
- 38 - E.B. WILSON.
*Molecular Vibrations (Mc Graw-Hill Book Co)
New-York, 1955.*
- 39 - R. ROMANET et B. WOJTKOWIAK.
C.R. Acad. Sci. Paris (1960), 251, 364.

CHAPITRE IV

POUVOIR ACCEPTEUR DE PROTON DES HALOGENO-1-ALCYNES-1

INTRODUCTION.

Le caractère accepteur de proton des iodo-1-alcynes-1 est apparu lors de l'étude des effets de solvant par spectroscopie ultraviolette (Chapitre I). Les alcools semblent agir de la même façon avec les dérivés acétyléniques et nitriliques.

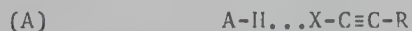
Il est intéressant d'approfondir l'étude sur le pouvoir accepteur de proton des halogéno-1-alcynes-1 d'une part pour préciser le site de fixation du proton et pour comparer, d'autre part, leur "basicité" relative.

Une telle étude devrait aussi confirmer les charges électroniques partielles attribuées aux différents atomes.

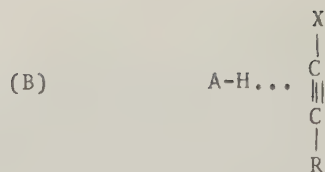
I - DIVERS TYPES D'ASSOCIATIONS POSSIBLES.

Les halogéno-1-alcynes-1 présentent deux sites éventuellement accepteurs de proton.

Les atomes d'halogène possèdent des électrons libres. On connaît, en effet depuis longtemps, des exemples de liaisons hydrogène formées avec les halogénoalcane (1-17). Un premier type de complexe possible est représenté par la formule (A) :



Les électrons π des liaisons doubles et triples ont des propriétés de bases faibles (16,18-27). Le schéma (B) d'association est également possible.



Les atomes d'halogène et les systèmes d'électrons π étant des bases faibles, il ne semble pas nécessaire d'envisager la formation de complexes d'ordre supérieur à un, surtout en solutions diluées.

Comme le phénol peut à priori s'associer selon les modèles A ou B, il a fallu étudier indépendamment les associations où seule l'une des structures est possible.

II - CHOIX DU DONNEUR DE PROTON ET DU SOLVANT.

Le phénol a été choisi comme donneur de proton pour des raisons d'ordre pratique, simples. Le groupement hydroxyle possède une acidité assez grande, sans que les phénomènes d'autoassociation soient gênants. D'autre part, l'intensité de la bande de vibration ν_{OH} est assez forte ($\epsilon \sim 225 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$) ce qui facilite les mesures quantitatives. Il est en effet possible d'utiliser des concentrations inférieures à $0,03 \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ avec des épaisseurs de cuve de l'ordre de 1 mm. Dans ces conditions, on peut considérer que seules les molécules libres monomères existent en solution. Enfin, la purification du phénol à partir des produits du commerce est très aisée.

Le choix du solvant est dicté par des impératifs physico-chimiques. Le diagramme K.B.M. (28) du phénol dans différents solvants apolaires ou peu polaires est connu et reproduit sur la figure 1. Les hydrocarbures, qui sont les meilleurs solvants apolaires, dissolvent mal les dérivés halogénés. Les fréquences du maximum d'absorption et la largeur à demi hauteur du vibrateur ν_{OH} montrent que le tétrachlorure de carbone a des propriétés spectroscopiques meilleures que le sulfure de carbone. D'autre part, il dissout bien le phénol et les dérivés halogénés : ces derniers sont parfois employés à de fortes concentrations. Enfin, il favorise l'autoassociation du phénol. Pour ces diverses raisons le tétrachlorure de carbone a été choisi comme solvant standard.

III - COMPARAISON AVEC LES SYSTEMES π ALIPHATIQUES.

Dans un système Phénol-Electrons π les associations sont toujours de même nature, aussi les valeurs du déplacement du nombre d'onde $\Delta \bar{\nu}_{OH}$ sont une mesure de la "basicité" du groupement insaturé (29,30).

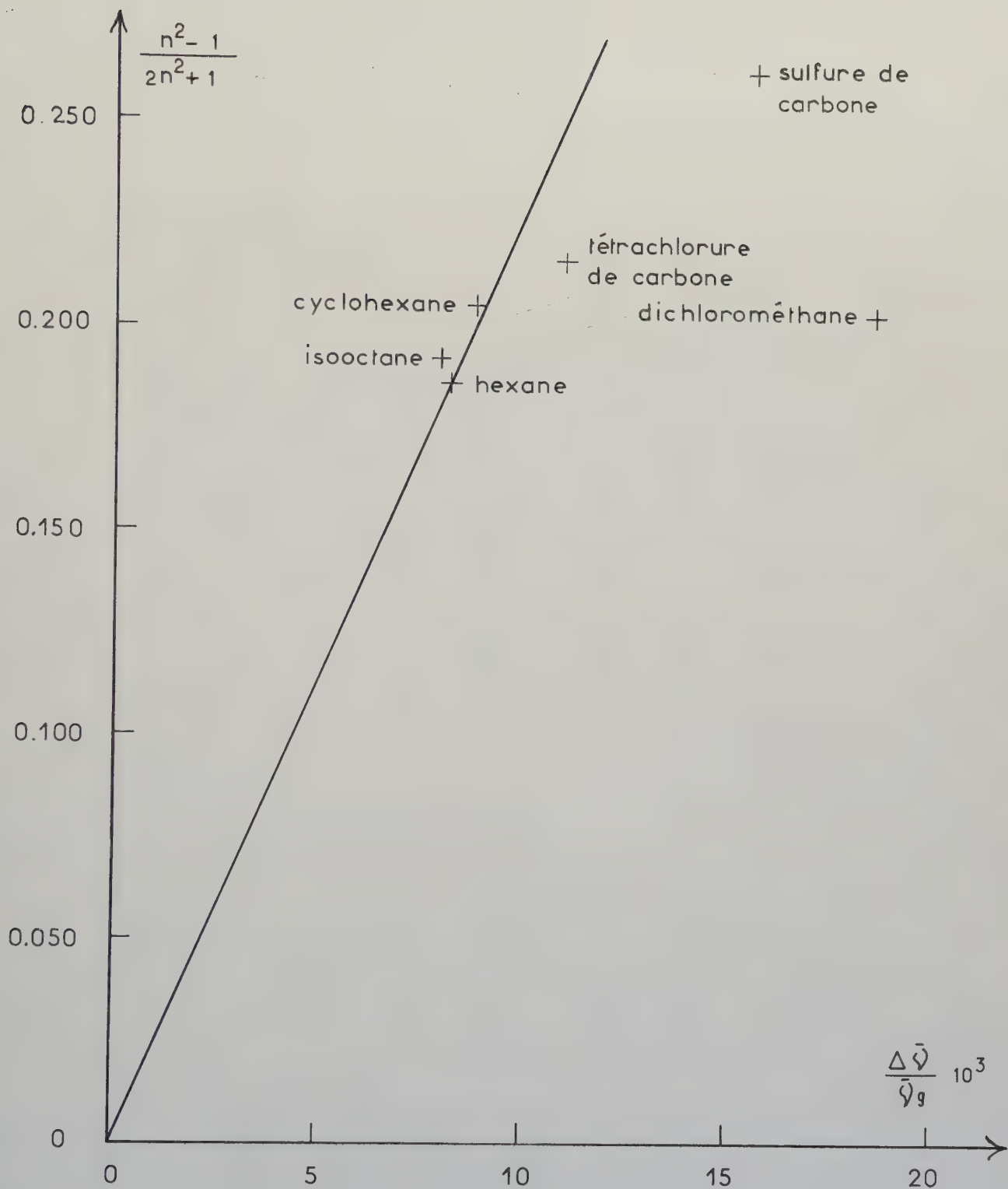


fig.1 Diagramme K.B.M. pour le phénol

TABLEAU I

VARIATION DE LA VIBRATION ν_{OH} DU PHENOL DANS LES COMPLEXES D'ASSOCIATION PHENOL - SYSTEMES π ALIPHATIQUES

Accepteurs de protons alcyne et alcènes en solution dans CCl_4	$\nu_l OH$ cm^{-1}	$\nu_a OH$ cm^{-1}	$\Delta\nu OH$ cm^{-1}
CCl_4	3612		
Hexyne 1	3615	3520	95
Heptyne 1	3616	3520	96
Octyne 1	3613	3520	93
Nonyne 1	3615	3520	95
Hexyne 2	3615	3482	133
Heptyne 2	3615	3482	133
Octyne 2	3614	3481	133
Nonyne 2	3615	3480	135
Hexyne 3	3616	3477	139
Heptyne 3	3615,5	3476	139,5
Octyne 3	3616,5	3477	139,5
Nonyne 3	3615,5	3476	139,5
Octyne 4	3613	3477	136
Decyne 5	3616	3477	139
Dodecyne 6	3616	3476	140
2,2 Diméthyl-octyne 3	3614	3467	147
Hexene 1	3616	3541	75
Octène 1	3616	3542	74
Hexène 2	3616	3525	91
Isoprène	3616	3558	50
Octadiène 1-2	3614	3553	61
Octadiène 2-3	3615	3528,5	86,5

épaisseur de la cuve : 1 mm
 concentration en phénol : 0,03 mole l^{-1}
 concentration en accepteur de proton : 0,5 mole l^{-1}

TABLEAU II

ASSOCIATIONS PHENOL - HALOGENOALCANES DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

COMPOSE	(ν_{OH}) l cm^{-1}	(ν_{OH}) a cm^{-1}	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm^{-1}	ΔG_T Kcal/mol	ΔH_T Kcal/mol	ΔS_T cal/ deg.mol	$-\Delta D_{OH}$	$-\Delta H_P$	K_C $l.mole^{-1}$
n Chlorobutane	3613	3555	58	-1,01	-2,36	-4,60	1,33	4,21	0,46
n Bromobutane	3612	3545	67	-0,92	-2,12	-4,03	2,11	4,23	0,34
n Iodobutane	3611	3540	75	-0,85	-1,98	-3,79	2,24	4,22	0,29
n Chloropentane	3615	3557	58	-1	-2,40	-4,6			Kx
n Bromopentane	3612	3544	68	-0,90	-2,10	-4,0			
n Iodopentane	3611	3539	72	-0,85	-2,0	-3,8			
Fluorocyclohexane +	3612	3561	51	-1,41	-2,6	-4,0	1,61	4,21	12,4
Chlorocyclohexane +	3612	3550	62	-0,98	-2,3	-4,5	1,95	4,25	6,3
Bromocyclohexane +	3612	3542	70	-0,92	-1,9	-3,4	2,20	4,10	5,3
Iodocyclohexane +	3612	3530	82	-0,83	-2,0	-3,9	2,58	4,58	4,3

- Concentrations en phénol $0,03 \text{ mole.l}^{-1}$;
en accepteur $0,6 \text{ mole.l}^{-1}$.

- Trajet optique : $0,1 \text{ cm}$.

- Le $\Delta \bar{\nu}$ est toujours calculé par rapport au vibrateur libre dans le même milieu environnant.

- + Valeurs obtenues par Pineau (16).

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.

Le caractère accepteur de proton du groupement éthyne croît lorsque l'hydrogène acétylénique est remplacé par un groupement méthyle et augmente encore légèrement en passant des alcynes-2 aux alcynes-3. A partir de cette position de la triple liaison, un allongement de la chaîne du radical substituant n'a plus d'effet sur le caractère accepteur de proton de la fonction éthyne. La substitution par un groupement tert-butyle augmente plus notablement encore la densité électronique au voisinage de la liaison triple et donc sa "basicité". Ces conclusions sont comparables aux résultats partiels de Tamres (20), qui a remarqué l'accroissement progressif de la densité électronique du cycle aromatique quand les hydrogènes aromatiques sont substitués par des radicaux aliphatiques.

Les alcènes sont moins "basiques" que les alcynes. Quand la délocalisation électronique est importante (butadiène), la basicité décroît. Par contre, elle augmente dans les hydrocarbures alléniques.

Le rôle des groupes voisins du système d'électrons π est bien mis en évidence. En accord avec Kuhn et Bowman (27), on peut classer les associations moléculaires entre le phénol et les systèmes π dans l'ordre décroissant suivant :

Alcyne disubstitué	>	alcyne-1	>	alcène-2
	>	alcadiène-2-3	>	alcène-1
	>	alcadiène-1-3.	>	alcadiène-1-2

IV - ASSOCIATION DU PHENOL AVEC LES n-HALOGENOALCANES.

A - Résultats expérimentaux.

Les propriétés d'accepteur de proton des atomes d'halogène des n-halogénoalcanes sont étudiées en vue d'une comparaison avec les halogéno-1-alcynes-1.

Les différentes grandeurs thermodynamiques correspondant à l'association du phénol avec trois n-halogénoalcanes et quatre halogénocyclohexanes sont rassemblées dans le tableau II.

Les fonctions d'états ΔG , ΔH et ΔS sont obtenues à partir de mesures de constantes d'équilibre à température variable. Les constantes d'équi-

libres sont déterminées par spectroscopie d'absorption infrarouge en utilisant la méthode de Wojtkowiak.

On constate sur la figure 2 que les écarts $\Delta\bar{\nu}(\text{OH})$ entre les nombres d'onde des vibrateurs libre et associés du phénol fixé sur les divers atomes d'halogène, n'obéissent pas à la règle de Badger (30). Par contre, les enthalpies et enthalpies libres de formation des complexes (figure 3) sont des fonctions croissantes de l'électronégativité des accepteurs de proton.

B - Etude de l'inversion de la règle de Badger.

Le déplacement du maximum d'absorption de la bande de vibration de valence d'un groupement hydroxyle, provoqué par une liaison hydrogène fut longtemps considéré comme une fonction linéaire de l'énergie d'association. Depuis cette observation faite par Badger et Bauer (30), on utilise le déplacement $\Delta\bar{\nu}(\text{XH})$ d'un donneur de proton comme mesure relative de l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène. Ainsi, parmi d'autres, Tamrès (20,21) a étudié les chaleurs de mélange du chloroforme deutérié avec des bases aromatiques ou azotées. Il a montré que ces chaleurs sont une fonction linéaire du déplacement de la vibration $\bar{\nu}\text{C-D}$. Josien (29) fait cependant remarquer que la loi de Badger et Bauer n'est applicable qu'à condition de considérer les accepteurs ou les donneurs possédant des fonctions chimiques de même nature.

Le mauvais emploi de cette règle est montré dans ce qui suit.

1° - Considération énergétique dans l'établissement d'une liaison hydrogène.

La règle de Badger est appliquée à des grandeurs qui correspondent à l'ensemble des phénomènes qui accompagnent la liaison hydrogène. Ces grandeurs ne sont pas représentatives de l'énergie qui relie le proton à l'atome accepteur. En effet, la chaleur de mélange mesurée par calorimétrie, et l'enthalpie obtenue par spectroscopie, représentent la chaleur de formation des complexes. Cette chaleur de formation est en fait la somme de trois termes : énergie de la liaison pontale (ΔH_p), diminution de l'énergie de liaison du proton fixé sur l'atome électronégatif ($-\Delta D_{\text{AH}}$), diminution de l'énergie de la liaison du groupement accepteur ($-\Delta D_{\text{X-R}}$) (52).

D'où la relation :

$$\Delta H_p = \Delta H_T + \Delta D_{\text{A-H}} + \Delta D_{\text{X-R}}$$

associations moléculaires phénol_n.halogénoalcanes

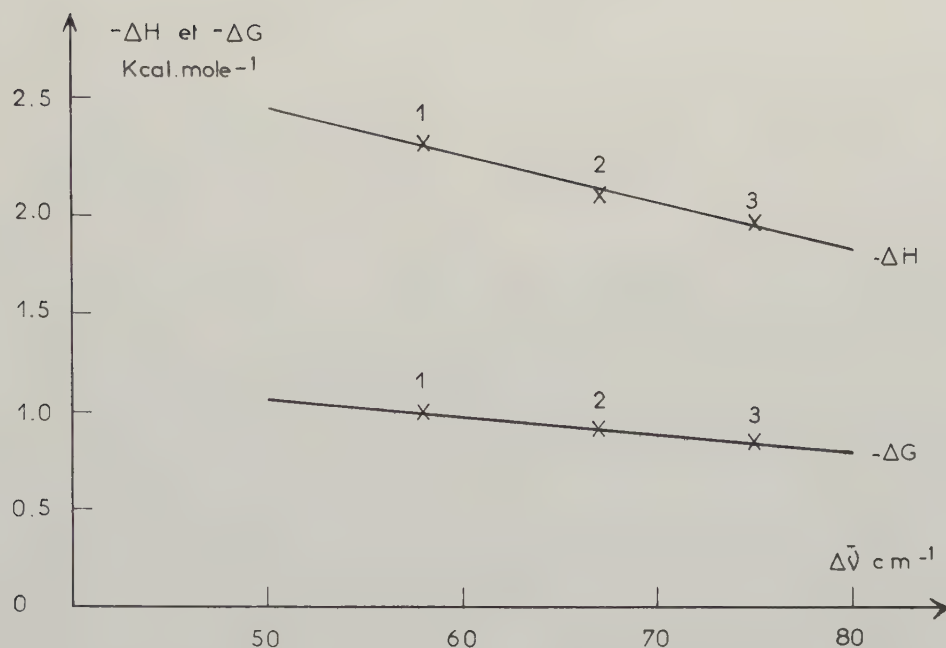


fig. 2

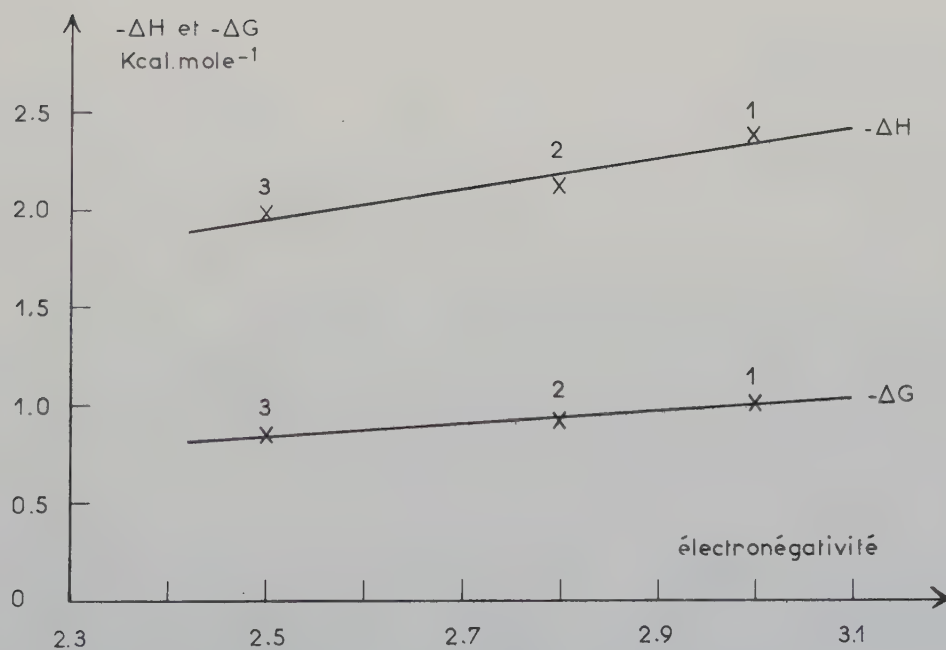


fig. 3

1_ n.Chloropentane
n.Chlorobutane

2_ n.Bromopentane
n.Bromobutane

3_ n.Iodopentane
n.Iodobutane

Les variations d'énergies de liaison ΔD_{A-H} et ΔD_{X-R} sont accessibles à l'expérience.

En effet, les énergies de dissociation peuvent se déduire des données de spectroscopie d'absorption infrarouge en considérant l'anharmonicité des vibrations. L'expression suivante (33) permet de calculer les valeurs approchées :

$$\Delta D_{\text{cal}} = \frac{h \cdot c \cdot N}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{\bar{\nu}_0}{4x}$$

D énergie de dissociation exprimée en calories.

h constante de Planck.

C vitesse de la lumière.

N nombre d'Avogadro.

J équivalent mécanique de la calorie.

$\bar{\nu}_0$ nombre d'onde du maximum d'absorption du vibreur libre.

x est un coefficient d'anharmonicité.

Le coefficient x se calcule facilement à partir des relations entre le nombre d'onde de la vibration fondamentale et ceux des vibrations harmoniques (34).

$$\begin{aligned}\bar{\nu}_f &= \omega - 2\omega x + \frac{13}{4} \omega y \\ \bar{\nu}_1 &= 2\omega - 6\omega x + \frac{31}{2} \omega y \\ \bar{\nu}_2 &= 3\omega - 12\omega x + \frac{171}{4} \omega y\end{aligned}$$

$\bar{\nu}_f$ représente le nombre d'onde de la vibration fondamentale.

Les termes en ωy , généralement petits, sont négligeables.

Les énergies de dissociation des liaisons A-H libre et associée peuvent s'exprimer sous la forme :

$$\begin{aligned}\Delta D_{(A-H)_1} &= K \frac{\bar{\nu}_1}{x} \\ \Delta D_{(A-H)_a} &= K \frac{\bar{\nu}_a}{x'}\end{aligned}$$

En première approximation, on peut considérer que le coefficient d'anharmonicité reste le même pour les bandes libre et associée. Les variations des énergies de dissociation s'expriment alors comme suit :

$$\Delta D_{A-H} = - \frac{K}{x_{A-H}} (\bar{\nu}_1 - \bar{\nu}'_a)$$

Pour le vibreur accepteur de proton, on écrira de même :

$$\Delta D_{X-R} = - \frac{K}{x_{X-R}} (\bar{\nu}'_1 - \bar{\nu}'_a)$$

$\bar{\nu}_1$ et $\bar{\nu}'_1$ représentent les nombres d'onde des maximums d'absorption infrarouge des vibreurs A-H et X-R libres.

$\bar{\nu}_a$ et $\bar{\nu}'_a$ représentent les mêmes nombres d'onde, pour ces vibreurs associés.
K est une constante égale à :

$$K = \frac{h \cdot c \cdot N}{1000 \text{ J}} \cdot \frac{1}{4} = 7,15 \cdot 10^{-4} \text{ cal.cm.}$$

D'où, connaissant l'enthalpie de formation de la liaison hydrogène et les valeurs de ΔD_{A-H} et ΔD_{X-R} , on pourra calculer l'énergie de la liaison hydrogène proprement dite.

Dans la pratique, la méthode se simplifie, certains termes (ΔD_{X-R}) ayant une contribution comprise dans le domaine d'erreur.

Il faut enfin remarquer qu'avec les approximations et les simplifications faites les valeurs ΔH_p ne traduisent que l'ordre de grandeur. Cette méthode de calcul a cependant le mérite de montrer la différence existant entre l'énergie d'une liaison hydrogène et l'énergie de sa formation.

2° - Application à l'étude de quelques liaisons hydrogène.

Cette méthode est appliquée aux associations du phénol avec de nombreuses bases dissous dans le tétrachlorure de carbone. On a utilisé les valeurs des enthalpies de formation ΔH_T et des déplacements $\Delta \bar{\nu}_{OH}$ publiées par Fritzche (35), Gramstad (36,37,38) et Drago (39).

La perturbation de l'accepteur de proton, qui en général est assez faible, est négligée. En effet, dans le cas particulier de l'association du phénol avec l'acétophénone les résultats suivants ont été obtenus.

$$\Delta D_{OH} = - 7,09 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta D_{C=O} = - 1,61 \text{ Kcal/mole}$$

$$\Delta H_p = - 13,75 \text{ Kcal/mole}$$

En négligeant la valeur de ΔD_{X-R} on commet une erreur de 12 %

TABLEAU III

ASSOCIATION DU PHENOL AVEC DIVERS ACCEPTEURS DE PROTON. DETERMINATION DE L'ENTHALPIE DE LA LIAISON HYDROGENE DANS LE TETRACHLORURE DE CARBONE

N°	Accepteur	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$-\Delta H_T$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta D_{OH}$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_P$ Kcal.mole ⁻¹
1	C ₆ (CH ₃) ₆	102	1,65	3,21	4,86
2	CH ₃ C≡N	150	4,30	4,72	9,02
3	p-O=C ₆ H ₄ =O	160	5,05	5,04	10,09
4	(C ₆ H ₅) ₂ C=O	195	4,37	6,14	10,51
5	C ₆ H ₄ -CO-C ₆ H ₄	215	4,65	6,77	11,42
6	C ₆ H ₅ -CO-CH ₃	225	5,05	7,09	12,14
7	CH ₃ -CO-CH ₃	235	4,70	7,40	12,10
8	O-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ -CH ₂	235	5,00	7,40	12,40
9	O-CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ -CH ₂	285	5,50	8,98	14,48
10	H-CO-N(CH ₃) ₂	285	6,20	8,98	15,13
11	N=CH-N=CH-CH=CH	385	5,40	12,13	17,53
12	N=N-CH=CH-CH=CH	390	5,60	12,28	17,88
13	N=CH-CH=CH-CH=CH	465	6,50	14,65	21,15
14	N(C ₂ H ₅) ₃	650	8,35	20,47	28,82
15	N(C ₆ H ₅) ₃	90	1,6	2,8	4,4
16	C ₆ H ₅ -N(C ₂ H ₅) ₂	67	1,3	2,1	3,4
17	CH ₃ -C ₅ H ₃ N-C ₂ H ₅	531	7,5	16,7	24,2
18	2-6-(CH ₃) ₂ C ₅ H ₃ N	535	6,9	16,8	23,7
19	2-4-(CH ₃) ₂ C ₅ H ₃ N	516	6,8	16,2	23,0
20	2-CH ₃ -C ₅ H ₄ N	520	6,9	16,4	23,3
21	3-CH ₃ -C ₅ H ₄ N	491	6,5	15,5	22,0
22	4-CH ₃ -C ₅ H ₄ N	500	6,6	15,7	22,3

°	Accepteur	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$-\Delta H_T$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta D_{OH}$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_P$ Kcal.mole ⁻¹
23	$C_6H_4 \text{---} N=CH-CH=CH$ 	498	7,2	15,7	22,9
24	$C_6H_4 \text{---} CH=N-CH=CH$ 	529	6,9	16,7	23,6
25	$CH_3-C_9H_6N$	532	7,1	16,8	23,9
26	$C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup CH \\ \diagdown N \end{array} = C_6H_4$	520	6,6	16,4	23,0
27	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-O-C_6H_4-NO_2-P$	100	2,26	3,15	5,41
28	$C_6H_5-\overset{O}{\parallel}C-O-C_6H_5$	142	3,08	4,47	7,55
29	$p-NO_2-C_6H_4-\overset{O}{\parallel}C-OC_2H_5$	150	2,48	4,72	7,20
30	$C_6H_5-\overset{O}{\parallel}C-O-C_2H_5$	166	3,37	5,23	8,60
31	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-O-CH_3$	170	4,14	5,35	9,49
32	$CH_3-\overset{O}{\parallel}CH_2-\overset{O}{\parallel}C-O-C_2H_5$	174	3,98	5,48	9,46
33	$CH_3-\overset{O}{\parallel}C-O-C_2H_5$	182	3,38	5,73	9,61
34	$(CH_3)_3C-CO-C(CH_3)_3$	195	3,63	6,14	9,77
35	$CH_3-CO-CH(CH_3)_2$	200	3,69	6,30	9,99
36	$CH_3-CO-C_2H_5$	200	4,33	6,30	11,13
37	$CH_3-CO-C(CH_3)_3$	200	3,74	6,30	10,04
38	$CH_2-(CH_2)_3-\underset{ }{CH-(CH_3)-CO}$	205	4,39	6,46	10,85
39	Camphre	208	3,49	6,55	10,04
40	$C_6H_5-CO-CH=CH-C_6H_5$	209	3,48	6,58	10,06
41	$CH_3-CO-CH_2-CH_2-CH_3$	210	4,25	6,61	10,86
42	$CH_2-(CH_2)_4-\underset{ }{CO}$	238	4,58	7,50	12,08

N°	Accepteur	$\Delta \bar{\nu}_{OH}$ cm ⁻¹	$-\Delta H_T$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta D_{OH}$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_P$ Kcal.mole ⁻¹
43	$\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_3-\text{CO}$	243	4,16	7,65	11,81
44	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}-\text{CH}_3$	121	3,54	3,81	7,35
45	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$	214	3,79	6,74	10,53
46	$p\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	117	3,24	3,68	6,92
47	$m\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	124	2,42	3,91	6,33
48	$o\text{-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	125	2,68	3,94	6,62
49	$o\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	166	5,82	5,23	11,05
50	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$	168	3,95	5,29	9,24
51	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_6-\text{CHO}$	170	3,03	5,35	8,38
52	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CHO}$	170	4,54	5,35	9,89
53	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CHO}$	170	4,12	5,35	9,47
54	$\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{CHO}$ (2-Naphtaldéhyde)	178	3,42	5,61	9,03
55	$p\text{-Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	183	2,51	5,76	8,27
56	$\text{C}_3\text{H}_7-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$ (Cumaldéhyde)	188	3,59	5,92	9,51
57	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$	236	4,16	7,43	11,59
58	$p\text{-(CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CHO}$	260	4,47	8,19	12,66
59	$\text{H}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	292	5,02	9,20	14,22
60	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	342	5,21	10,77	15,98
61	$\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	313	5,33	9,86	15,19
62	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	307	4,81	9,67	14,48
63	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	311	5,42	9,79	15,21
64	$\text{ClCH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_{11})_2$	250	4,75	7,87	12,62

N°	Accepteur	$\bar{\nu}_{\text{OH}}$ cm ⁻¹	$-\Delta H_T$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta D_{\text{OH}}$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_P$ Kcal.mole ⁻¹
65	$\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_6\text{H}_{11})_2$	272	3,87	8,57	12,44
66	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	340	4,67	10,71	15,38
67	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	325	4,98	10,24	15,22
68	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	329	5,16	10,36	15,52
69	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	298	5,10	9,39	14,49
70	$\text{Cl-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	263	4,28	8,26	12,56
71	$\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(C}_2\text{H}_5)_2$	267	5,45	8,41	13,86
72	$\text{CH}_3\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	330	4,68	10,39	15,07
73	$\text{C}_3\text{H}_7\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	328	5,40	10,33	15,73
74	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	320	4,87	10,08	14,95
75	$\text{C}_6\text{H}_5\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	306	5,33	9,64	14,97
76	$\text{Cl-CH}_2\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	252	4,17	7,94	12,11
77	$\text{p-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C-N(CH}_2)_5$	260	4,99	8,19	13,18

N°	Accepteur	$\bar{\nu}_{\text{OH}}$ cm^{-1}	$-\Delta H_{\text{T}}$ Kcal.mole^{-1}	$-\Delta D_{\text{OH}}$ Kcal.mole^{-1}	$-\Delta H_{\text{P}}$ Kcal.mole^{-1}
78	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	270	4,76	8,50	13,26
79	$\text{C}_3\text{H}_7-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	250	4,12	7,87	11,99
80	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	250	4,50	7,87	12,37
81	$\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	240	3,62	7,56	11,18
82	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	217	3,23	6,83	10,06
83	$\text{p-NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$	190	4,12	5,98	10,10
84	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$	169	2,9	5,3	8,2
85	$\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	171	3,8	5,4	9,2
86	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	272	4,7	8,6	13,3
87	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	279	5,0	8,8	13,8
88	$\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	294	6,1	9,3	15,4
89	$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	325	6,4	10,2	16,6
90	$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	342	6,4	10,8	17,2
91	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}$	464	7,4	14,6	22,0
92	$\text{Cl}_3\text{C}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{P}}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	260	3,1	8,2	11,3

№	Accepteur	$\Delta\bar{\nu}_{\text{OH}}$ cm ⁻¹	$-\Delta\Delta H_T$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta D_{\text{OH}}$ Kcal.mole ⁻¹	$-\Delta H_P$ Kcal.mole ⁻¹
93	$\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	270	5,0	8,5	13,5
94	$\text{Cl}_2\text{HC}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	275	4,95	8,7	13,6
95	$\text{H}-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	300	5,3	9,4	14,7
96	$\text{P}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	305	4,7	9,6	14,3
97	$\text{H}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	310	4,7	9,8	14,5
98	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	315	5,3	9,9	15,2
99	$\text{H}-\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$	320	5,2	10,1	15,3
100	$\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	325	6,6	10,2	16,8
101	$\text{H}-\text{P}(\text{OCH}(\text{CH}_3)_2)_2$	330	5,45	10,4	15,8
102	$\text{CH}_3-\text{P}(\text{OC}_3\text{H}_6\text{Cl})_2$	335	6,00	10,5	16,5
103	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{PO}$	345	6,70	10,9	17,6
104	$\text{C}_2\text{H}_5-\text{P}(\text{OCH}_3)_2$	355	6,00	11,2	17,2
105	$\text{CH}_3-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	360	6,30	11,3	17,6
106	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N}-\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	395	5,65	12,4	18,0
107	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{PO}$	430	6,7	13,5	20,2
108	CH_3PO	470	6,65	14,8	21,4
109	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PO}$	510	6,8	16,00	22,8

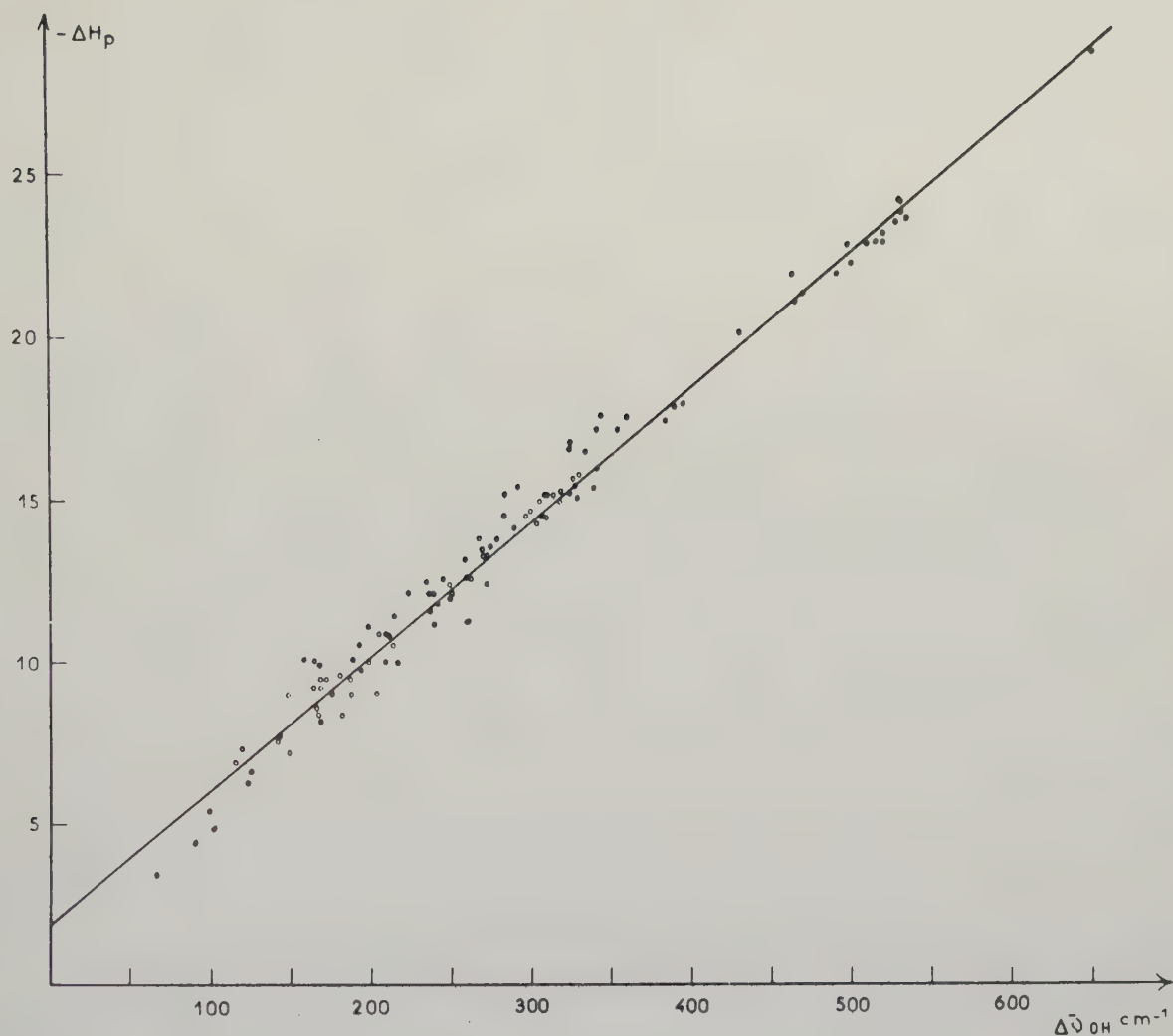


fig.4 Enthalpie de la liaison hydrogène en fonction de l'écart de fréquence

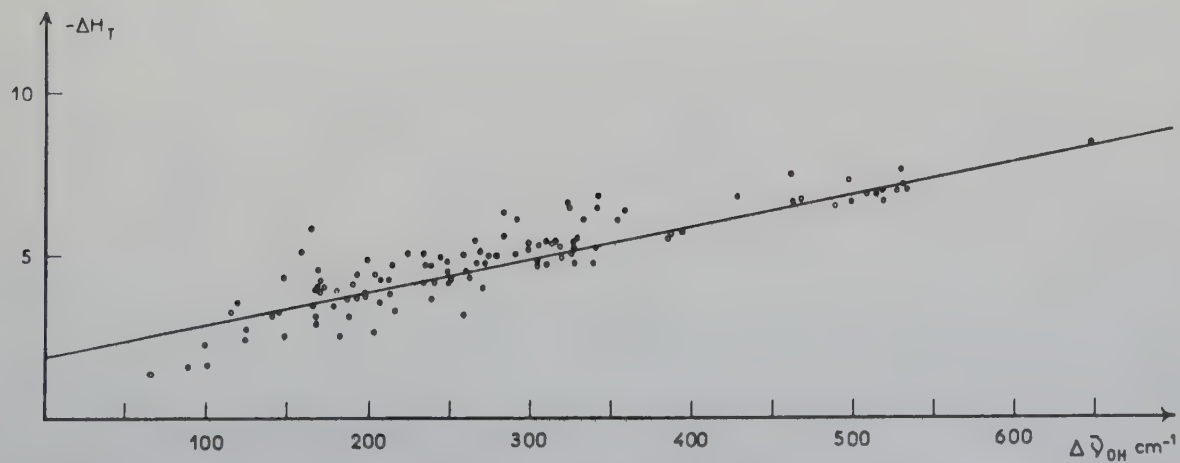


fig.5 Enthalpie de formation de la liaison hydrogène en fonction de l'écart de fréquence

TABLEAU IV

ASSOCIATIONS DU PHENOL AVEC LES HALOGENO-1-ALCYNES-1 ET LES HALOGENOALCANES.

	$\Delta\bar{\nu}_{OH}$ (cm^{-1})	K_C 1.mole $^{-1}$	K_X	ΔD_{OH} Kcal	ΔH_P Kcal
n-Iodopentane	75	0,27	2,71	- 2,27	- 4,85
n-Bromopentane	71	0,30	3,02	- 2,14	- 4,70
n-Chloropentane	58	0,43	4,41	- 1,83	- 4,30
Iodo-1-pentyne-1	82	0,34	3,49	- 2,58	- 5,70
Bromo-1-pentyne-1	69	0,17	1,75	- 2,17	- 4,70
Chloro-1-pentyne-1	62	0,08	0,8	- 1,95	- 4,45
Alcyne-1 Decyne-4	95 136	0,5 1		- 2,99	- 5,85

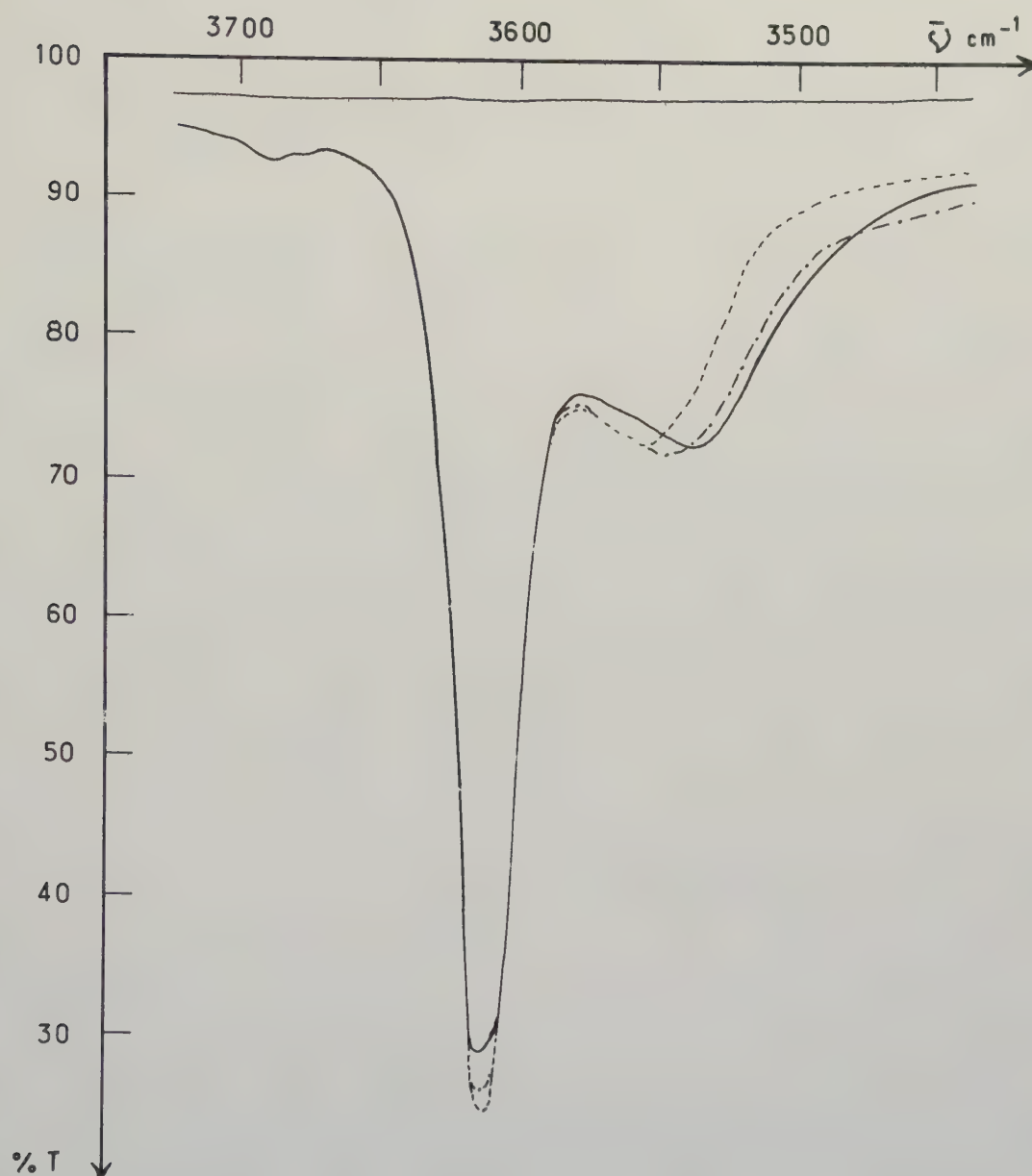


fig.6 Association du phénol avec les n-halogénoalcane dans le tétrachlorure de carbone

$C_{\text{phénol}} = 0.02 \text{ mole.l}^{-1}$; $C_{\text{n.halogénobutane}} = 1 \text{ mole.l}^{-1}$
 $d = 1 \text{ mm}$

— n-iodobutane
 - · - · - n-bromobutane
 - - - - n-chlorobutane

environ. Cette erreur devient nettement moindre pour les accepteurs de proton de plus faible basicité. Dans ce cas le déplacement $\Delta\bar{\nu}_{X-R}$ est très petit.

Les résultats concernant l'association du phénol avec des accepteurs de proton de différents types sont rassemblés dans le tableau III et représentés sur les figures 4 et 5.

Les deux relations suivantes sont établies par la méthode des moindres carrés.

$$- \Delta H_p = 0,042 \Delta\bar{\nu} + 1,86 \quad (1)$$

$$- \Delta H_T = 0,01 \Delta\bar{\nu} + 1,87 \quad (2)$$

La première est très bien vérifiée puisque le coefficient de corrélation est 0,99. Pour la deuxième, le coefficient de corrélation n'est que de 0,88. La relation entre l'énergie propre de la liaison pontale et le déplacement $\Delta\bar{\nu}_{A-H}$ devient ainsi générale. Par contre, l'enthalpie de formation du complexe n'est une fonction linéaire de ce déplacement que pour des séries d'accepteurs analogues. Ce résultat est confirmé par le travail de Purcell et Drago (40).

On remarque que l'ordonnée à l'origine des deux droites est la même. Cette valeur doit correspondre à l'enthalpie de solvation du phénol dans le tétrachlorure de carbone.

3° - Etude particulière des dérivés halogénés saturés.

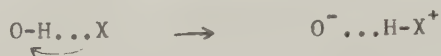
En examinant le tableau II, on remarque que l'enthalpie de formation de l'association varie, mais que l'énergie propre de la liaison hydrogène reste pratiquement indépendante du dérivé halogéné considéré aux erreurs près. Par contre, si on veut donner une signification aux valeurs ΔH_p du tableau IV, on voit que la relation $\Delta\bar{\nu}_{OH} = f(\Delta H_p)$ est vérifiée selon la règle de Badger. Il apparaît que l'énergie de formation de la liaison hydrogène et les déplacements de nombre d'onde ne sont pas dus en totalité aux mêmes propriétés des molécules. Cette anomalie s'explique de deux façons. D'une part, le caractère ionique de la liaison O-H varie lors de l'association. D'autre part, l'atome d'oxygène est réhybridé dans cette liaison.

a) Variation du caractère ionique de la liaison O-H du phénol.

Barrow (41) a montré que l'intensité de la bande $\nu(OH)_a$ engagée dans une liaison O-H...X augmente avec son pourcentage ionique.

Selon Tsubomura (42) des électrons du doublet libre de l'accepteur

de proton (halogène) sont déplacés vers l'oxygène du groupement hydroxyle par un transfert de charge interne, ce qui permet à une liaison covalente entre l'hydrogène et l'halogène, de s'établir selon le schéma suivant :



La fonction d'onde représentant la liaison hydrogène peut s'écrire d'une façon simplifiée :

$$\psi = a\psi_N + b\psi_P$$

ψ_N correspond à la structure $\text{O}-\text{H}\cdots\text{X}$

ψ_P correspond à la structure $\text{O}^-\cdots\text{H}-\text{X}^+$.

L'intensité de la bande $\nu(\text{OH})_a$ augmente avec la contribution de ψ_P .

La croissance progressive de l'intensité de la bande $\nu(\text{OH})_a$ en passant du dérivé chloré au bromé puis à l'iodé est mise en évidence par la figure 6. Le rapport des constantes d'équilibre est en effet insuffisant pour justifier cette variation d'intensité. On peut en conclure que la proportion de la structure "transfert de charge" est plus grande dans le dérivé iodé. Elle est en revanche, la plus faible avec le dérivé chloré.

b) Réhybridation de l'atome d'oxygène.

Depuis les travaux de Bent (43), il est établi qu'en l'absence d'effet stérique la substitution dans un enchaînement A-B-C de l'atome C par un atome plus électronégatif, diminue la longueur de liaison A-B. Cette décroissance correspond à l'augmentation du caractère s de cette liaison. Si dans l'association moléculaire, l'atome, accepteur du proton devient plus électronégatif, le caractère s de la liaison A-H augmente au détriment de la liaison $\text{H}\cdots\text{X}$. Le caractère s de la liaison O-H du phénol est donc prépondérant dans le complexe formé avec les dérivés chlorés et décroît en passant aux dérivés bromés puis iodés.

La considération simultanée de ces deux effets a) et b) explique en partie le déplacement $\Delta\bar{\nu}_{\text{OH}}$ croissant quand l'électronégativité de l'atome accepteur X diminue.

c) Longueur des liaisons.

On peut appliquer la relation de Shomaker et Stevenson (44) à la liaison O-H, engagée dans un complexe.

$$R = r_A + r_B - \beta |X_A - X_B|$$

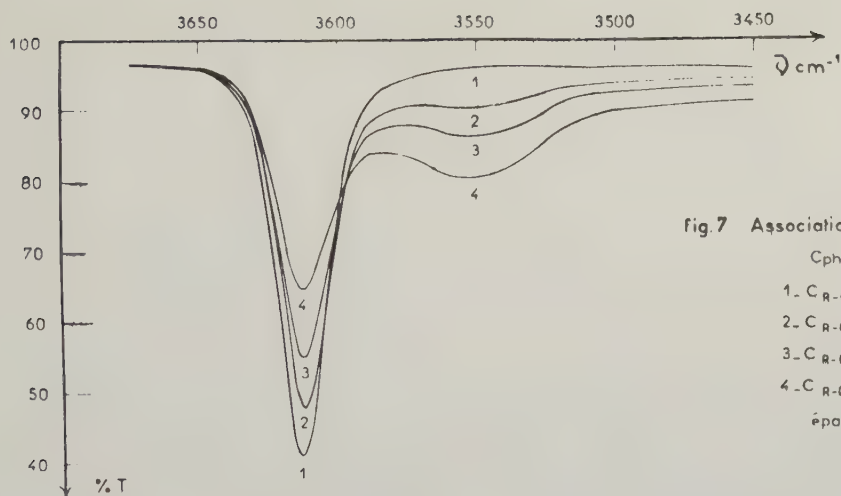


fig.7 Association Phénol - Chloro-1-pentyne -1

Cphénol = 0.017 mole/l

1- $C_{R-C\equiv C-Cl} = 0$

2- $C_{R-C\equiv C-Cl} = 1.153$ mole/l.

3- $C_{R-C\equiv C-Cl} = 2.339$ moles/l.

4- $C_{R-C\equiv C-Cl} = 4.627$ moles/l.

épaisseur de la cuve: 1.000 mm

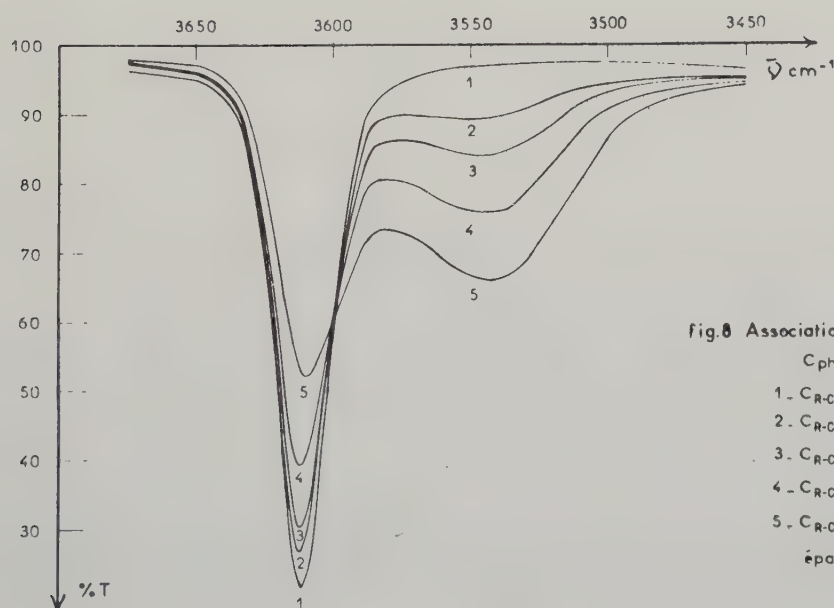


fig.8 Association Phénol - Bromo-1-pentyne -1

Cphénol = 0.010 mole/l

1- $C_{R-C\equiv C-Br} = 0$

2- $C_{R-C\equiv C-Br} = 0.574$ mole/l

3- $C_{R-C\equiv C-Br} = 1.125$ mole/l

4- $C_{R-C\equiv C-Br} = 2.257$ moles/l.

5- $C_{R-C\equiv C-Br} = 4.455$ moles/l.

épaisseur de la cuve: 0.300 mm

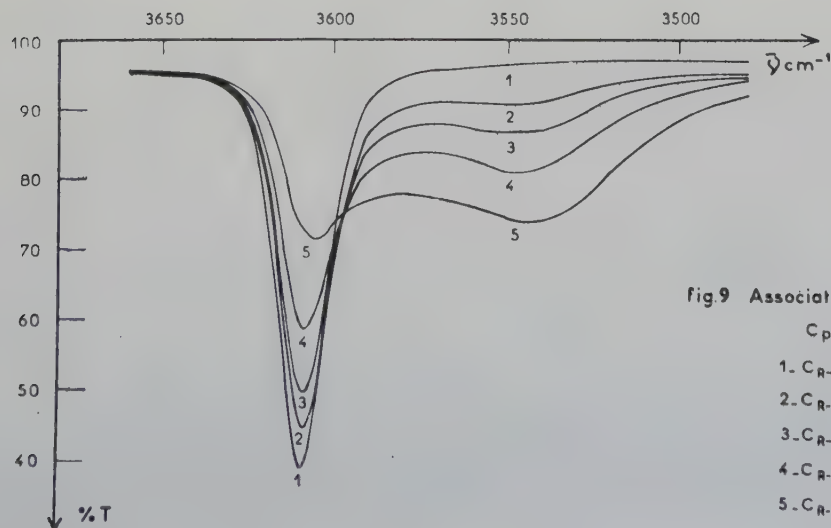


fig.9 Association Phénol - Iodo-1-pentyne -1

Cphénol = 0.012 mole/l.

1- $C_{R-C\equiv C-I} = 0$

2- $C_{R-C\equiv C-I} = 0.537$ mole/l.

3- $C_{R-C\equiv C-I} = 1.062$ mole/l.

4- $C_{R-C\equiv C-I} = 2.133$ moles/l.

5- $C_{R-C\equiv C-I} = 4.221$ moles/l.

épaisseur de la cuve: 1.500 mm

La longueur R d'une liaison A-B est égale à la somme des rayons covalents r_A et r_B des atomes A et B diminuée d'un incrément qui dépend des électronégativités X_A et X_B de ces atomes. La densité électronique reste pratiquement constante au voisinage de l'atome d'hydrogène. Par contre, le transfert de charge fait varier l'électronégativité de l'atome d'oxygène.

En effet, l'électronégativité d'un atome diminue avec l'accroissement de sa densité électronique. L'oxygène est le moins électronégatif dans le complexe avec le dérivé iodé. Dans ce cas la différence $|X_O - X_H|$ est la plus grande et la liaison O-H est la plus courte. Au contraire, la liaison O-H est la plus longue dans l'association avec les dérivés chlorés.

D'autre part, on sait que la longueur d'une liaison O-H est d'autant plus petite que son caractère s est grand. La liaison OH sera la plus courte dans les complexes avec les dérivés iodés. On arrive au même résultat en utilisant les théories de Tsubomura ou de Bent.

Le nombre d'onde du maximum d'absorption de la vibration de valence est directement proportionnel à la constante de force du vibreur, elle même, étant inversement proportionnelle à la longueur de la liaison. Ce nombre d'onde $\bar{\nu}(\text{OH})_a$ est le plus bas quand le phénol est associé à un n-iodoalcane ; il augmente en passant à l'association avec le n-bromo puis le n-chloroalcane. La différence $\bar{\nu}(\text{OH})_1 - \bar{\nu}(\text{OH})_a$ varie en sens inverse, ce qui explique que l'écart $\Delta\bar{\nu}_{\text{OH}}$ croît dans l'ordre des électronégativités décroissantes.

V - ASSOCIATION DU PHENOL AVEC LES HALOGENO-1-ALCYNES-1.

1° - Associations simultanées.

Les données du tableau IV montrent que les deux sites des halogéno-1-alcynes-1 éventuellement accepteurs du proton du phénol doivent avoir une basicité assez proche et que la fixation du phénol pourrait se faire simultanément sur l'atome d'halogène et le groupement éthyne.

Les écarts de fréquence $\Delta\nu_{\text{OH}}$ sont en effet du même ordre de grandeur dans les halogéno-1-alcynes-1, les n-halogénoalcanes et les alcynes. Les constantes d'équilibre sont également voisines.

On a vérifié pour les associations du phénol avec les halogéno-1-alcynes-1 qu'un point isobestique apparaît (figures 7, 8 et 9). L'existence de ce point isobestique caractéristique signifie qu'il n'y a en solution qu'une seule forme complexée à côté de la forme libre (45 et 46). L'hypothèse de complexes simultanés est donc à rejeter.

2° - Grandeurs caractéristiques des complexes.

Les associations formées entre le phénol et les halogéno-1-alcynes ou les n-halogénoalcanes sont comparées dans le tableau IV.

Les écarts des nombres d'onde $\Delta\bar{\nu}_{OH}$ sont du même ordre pour les halogéno-1-alcynes-1 et les n-halogénoalcanes. La même remarque peut être faite pour d'autres donneurs de proton : par exemple le pyrrole (figure 10 et tableau V).

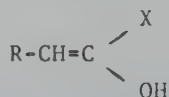
Les constantes d'équilibre ont été déterminées à une température voisine de 40°C par la méthode de Wojtkowiak (32). Elles ont été vérifiées par la méthode de Rose et Drago (47,48) et par celle de Pineau, Quivoron et Néel (49). La précision est d'environ 15 %.

3° - Discussion.

Un premier point important ressort de la comparaison des associations avec les dérivés, saturés ou insaturés. Les écarts $\Delta\bar{\nu}_{OH}$ sont une fonction linéaire des constantes d'équilibre K_C (figure 11). Il semble qu'on soit en présence de la variation régulière de la "basicité" d'un site accepteur d'électron unique. D'autre part, l'alignement des points représentatifs des halogéno-1-alcynes-1 et des alcynes semble indiquer qu'un donneur de proton se fixe de préférence sur un atome de carbone d'un groupement éthyne.

Plusieurs raisons peuvent en effet être évoquées :

- c'est le seul site commun à tous les composés envisagés.
- la règle de Badger est bien suivie.
- les charges électroniques calculées situent sans ambiguïté le maximum de charges négatives au niveau de la liaison triple. (Chapitre III, Tableau VI). Cette charge est la plus grande dans le cas du dérivé iodé et la plus petite pour le chloré. Ceci est en accord avec les grandeurs relatives des constantes d'équilibre.
- l'hydratation des halogéno-1-alcynes-1 conduit aux alcools halogénés éthyléniques suivants :



ce qui correspond à l'électronégativité du carbone sp supérieure à celle de l'atome d'halogène.

TABLEAU V

ASSOCIATIONS DU PYRROLE AVEC LES HALOGENOALCANES ET LES HALOGENO-1-ALCYNES-1

COMPOSE	$\nu_{\text{NH}} / \text{CCl}_4$	ν_{NH}	$\Delta \bar{\nu}$	Concentration en pyrrole (mole.l^{-1})	Concentration en accepteur
n Chloropentane	3497	3470	27	0,045	pur
n Bromopentane	3497	3462	35	0,025	pur
n Iodopentane	3497	3456	41	0,032	pur
Octyne-4	3498	3428	70	0,041	2,54 mole.l ⁻¹ dans CCl ₄
Chloro-1-pentyne-1	3497	3475	22	0,05	2,75...
Bromo-1-pentyne-1	3496	3460	37	0,035	3,05...
Iodo-1-pentyne-1	3497	3448	49	0,043	3,00...
		3446			

fig.10 comparaison des associations du phénol et du pyrrole avec les n.halogénoalcanes et les halo gènes.alcynes.1

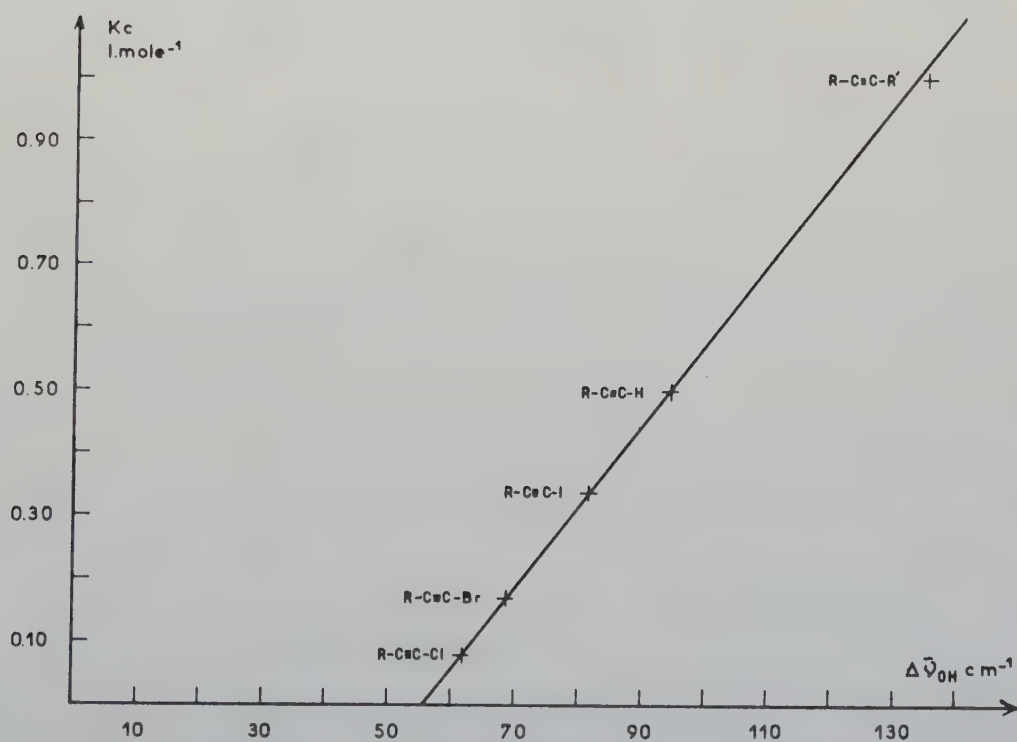
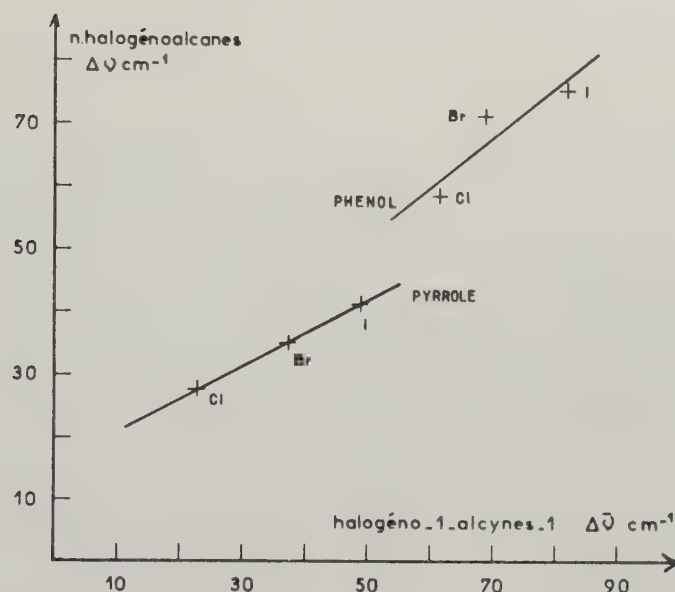


fig.11 association du phénol avec des dérivés acétyléniques - Relation entre le déplacement de la bande et les constantes d'équilibre

- une preuve expérimentale supplémentaire est fournie par l'étude des associations moléculaires de type 1-1 selon la méthode de Gomel (50). Ce travail a été fait principalement sur le complexe phénol-iodo-1-pentyne-1, qui donne l'association la plus forte ($K_C = 0,34 \text{ l.mole}^{-1}$).

D'après Gomel, quand il existe deux formes d'associations possibles de géométrie différente, le moment dipolaire expérimental permet d'apprécier la contribution de chacune des formes.

$$\mu_a^2 = p_A (\mu_A)^2 + p_B \mu_B^2$$

μ_A et μ_B sont les moments dipolaires des structures A et B.
 p_A et p_B sont les pourcentages de chaque forme présente.

Les valeurs théoriques des moments dipolaires des édifices formés par l'iodo-1-pentyne-1 et le bromo-1-pentyne-1 avec le phénol sont les suivantes :

Iodo-1-pentyne-1	$\mu_A = 2,07 \text{ Debye}$
	$\mu_B = 1,52 \text{ Debye}$
Bromo-1-pentyne-1	$\mu_A = 2,34 \text{ Debye}$
	$\mu_B = 1,67 \text{ Debye}$

Les valeurs expérimentales pour ces deux associations sont 1,55 Debye pour le dérivé iodé et 1,96 pour le dérivé bromé.

Dans le cas de l'iodo-1-pentyne-1, l'association se fait sans ambiguïté perpendiculairement à la triple liaison. Pour le dérivé bromé, il faut remarquer que l'association est assez faible, et qu'une proportion non négligeable de phénol reste libre en solution.

Il ne semble pas que cette méthode puisse être utilisée pour la détermination absolue des moments dipolaires de molécules associées si la constante d'équilibre est faible. D'autre part, Jumper et Howard (51) font remarquer qu'on ne peut pas calculer les moments dipolaires des constituants quand le complexe est formé. Il est cependant possible d'apprécier la prédominance d'une forme de structure sur une autre : dans le cas envisagé, le dérivé iodé correspond en totalité à la forme B.

Ces différentes preuves établissent sans ambiguïté que le site accepteur de proton dans les halogéno-1-alcynes-1 est bien la triple liaison, et que ce site est unique.

CONCLUSION.

Les résultats de ce chapitre confirment l'interprétation de la structure des halogéno-1-alcynes-1. En particulier, le bien fondé de la méthode de calcul des charges électroniques partielles est démontré. La variation progressive des propriétés des halogéno-1-alcynes est mise en évidence, ce qui n'avait pas pu être fait dans les chapitres précédents. Ce chapitre contribue à une meilleure connaissance des mécanismes intervenant dans l'établissement d'une liaison hydrogène. La distinction entre l'énergie de la liaison hydrogène et son énergie de formation pourra peut-être expliquer la grande stabilité des structures tertiaires si nombreuses en biologie moléculaire et qui sont dues dans de nombreux cas à la formation de telles associations.

- 1 - O.R. WULF, U. LIDDEL et S.B. HENDRICKS.
J. Amer. Chem. Soc. (1936), 58, 2287.
- 2 - O.R. WULF et E.J. JONES.
J. Chem. Phys. (1940), 8, 745.
- 3 - G. ROSSNY, W. LÜTTKE et R. MECKE.
J. Chem. Phys. (1953), 21, 1606.
- 4 - E.R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER.
J. Chem. Phys. (1955), 23, 1099.
(1957), 27, 573.
J. Phys. Chem. (1957), 61, 921.
- 5 - G.J. KORINEK et W.G. SCHNEIDER.
Can. J. Chem. (1957), 35, 1157.
- 6 - M.L. JOSIEN.
Bull. Soc. Chimique (1957), 423.
(1958), 188.
- 7 - A.W. BAKER.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 3598.
- 8 - A.W. BAKER et A.T. SHULGIN.
J. Amer. Chem. Soc. (1958), 80, 5358
- 9 - A.W. BAKER et W.W. KAEDING.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 5904
- 10 - P. VON RAGUE SCHLEYER et R. WEST.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 3164.
- 11 - S. ANDREADES et D.C. ENGLAND.
J. Amer. Chem. Soc. (1961), 83, 4670
- 12 - J.E. GORDON.
J. Org. Chem. (1961), 26, 738.
- 13 - J.R. GELSEN.
J. Org. Chem. (1961), 26, 758.
- 14 - J.H. RICHARDS et S. WALKER.
Trans. Far. Soc. (1961), 57, 412.
- 15 - P.V. HUONG, J. LASCOMBE et M.L. JOSIEN.
J. Chim. Phys. (1961), 58, 694.

- 16 - P. PINEAU.
Thèse Bordeaux (1961).
- 17 - M.L. JOSIEN.
Pure Appl. Chem. (1962), 4, 33.
- 18 - R. WEST.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 1614.
- 19 - M.L. JOSIEN et G. SOURESSEAU.
dans Hydrogen bonding - Pergamon Press. New-York (1959).
- 20 - M. TAMRÈS.
J. Amer. Chem. Soc. (1951), 73, 3704.
(1952), 74, 3375.
- 21 - B. WOJTKOWIAK et R. ROMANET.
C.R. Acad. Sci. Paris (1960), 250, 3980.
(1960), 251, 62
- 22 - P.V. HUONG.
Thèse, Bordeaux (1963).
- 23 - Z. YOSHIDA et E. OSAWA.
J. Amer. Chem. Soc. (1965), 87, 1467.
- 24 - M. BASILA, E. SAIER et L. COUSINS.
J. Amer. Chem. Soc. (1965), 87, 1665.
- 25 - B. WOJTKOWIAK et C. LAURGEAU.
C.R. Acad. Sci. Paris (1966), 262 C, 59.
- 26 - B. WOJTKOWIAK et G. CORNU.
C.R. Acad. Sci. Paris (1966), 262 C, 305.
- 27 - L.P. KUHN et R.E. BROWMAN.
Spectrochim. Acta (1967), 23 A, 189.
- 28 - J.G. KIRKWOOD.
dans W. WEST. J. Chem. Phys. (1937), 5, 14.

E. BAUER et M. MAGAT.
J. Phys. Rad. (1939), 1, 319.
- 29 - N. FUSON, P. PINEAU et M.L. JOSIEN.
J. Chim. Phys. (1958), 454.
- 30 - R.M. BADGER et S.H. BAUER.
J. Chem. Phys. (1937), 5, 839.
- 31 - M. TAMRÈS, E.M. LEIGHLEY et D.W. MOHRMAN.
J. Amer. Chem. Soc. (1954), 76, 3283.
- 32 - B. WOJTKOWIAK.
Thèse, Caen (1961).
- 33 - R. FREYMANN.
"Spectre Infrarouge et structure moléculaire".
Gauthier-Villars (Paris) (1947).
- 34 - R.E. DODD.
"Chemical Spectroscopy". Elsevier (Amsterdam) 1962.
- 35 - H. FRITZSCHE.
Ber. des Bunsengesellschaft fur phys. Chim. (1964), 68, 459.
- 36 - T. GRAMSTAD.
Acta Chem. Scand. (1962), 16, 807.

- 37 - T. GRAMSTAD.
Spectrochim. Acta (1963), 19, 497.
- 38 - T. GRAMSTAD et W.J. FUGLEVIK.
Acta Chem. Scand. (1962), 16, 1369.
- 39 - M.D. JOENSTEN et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1962), 84, 3817.
- 40 - K.F. PURCELL et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1967), 89, 2874.
- 41 - G.M. BARROW.
J. Phys. Chem. (1955), 59, 1129.
- 42 - H. TSUBOMURA.
J. Chem. Phys. (1956), 24, 927.
- 43 - H.A. BENT.
J. Phys. Chem. (1960), 33, 1258.
- 44 - V. SHONAKER et D.P. STEVENSON.
J. Amer. Chem. Soc. (1941), 63, 37.
- 45 - G. CHARLOT et R. CAUGIN.
Les méthodes d'analyse des réactions en solution.
Masson (Paris) (1951).
- 46 - J. BRYNESTAD et G. PEDRO SMITH.
J. Phys. Chem. (1968), 72, 296.
- 47 - H.A. BENESI et J.H. HILDEBRAND.
J. Amer. Chem. Soc. (1949), 71, 2703.
- 48 - N.J. ROSE et R.S. DRAGO.
J. Amer. Chem. Soc. (1959), 81, 6138.
- 49 - P. PINEAU, QUIVORON et NEEL.
J. Chim. Phys. (1965), 62, 37.
- 50 - B. CASTAGNA et M. GOMEL.
Bull. Soc. Chim. (1969), n° 8, 2691.
- 51 - C.F. JUMPER et B.B. HOWARD.
J. Phys. Chem. (1966), 70, 588.
- 52 - G. SELLIER et B. WOJTKOWIAK.
J. Chim. Phys. (1968), 65, 936.

ANNEXE I

PREPARATION DES HALOGENO-1-PENTYNES-1

Les dérivés halogénés du pentyne-1 ont été choisis pour la commodité de leur synthèse et de leur purification.

I - PREPARATION DU CHLORO-1-PENTYNE-1.

Le chloro-1-pentyne-1 a été préparé par la méthode de Truchet (1) en faisant agir le benzènesulfochlorure soit sur le dérivé sodé du pentyne-1, $C_3H_7-C\equiv C-Na$, soit sur le réactif de Grignard, $C_3H_7C\equiv C-MgBr$.

$C_3H_7C\equiv C-Na$ est obtenu par action d'un amidure de sodium du commerce sur le pentyne-1 dans l'éther anhydre. (2)

$C_3H_7-C\equiv C-MgBr$ est obtenu par action dans l'éther anhydre, du pentyne-1 sur le magnésien du bromure d'éthyle C_2H_5MgBr . (3)

Le rendement total de la réaction est dans les deux cas assez faible (environ 25 %).

II - PREPARATION DU BROMO-1-PENTYNE-1.

Le bromo-1-pentyne-1 est obtenu à température ambiante par action d'une solution aqueuse d'hypobromite de potassium sur le pentyne-1 en présence d'un émulsifiant (4).

Le rendement est de l'ordre de 50 %.

III - PREPARATION DE L'iodo-1-pentyne-1-

L'iodo-1-pentyne-1 a été préparé par deux méthodes différentes.

La première consiste à faire agir de l'iode sur le dérivé organomagnésien du pentyne-1 dans l'éther anhydre à l'ébullition (3).

Le rendement est d'environ 75 %.

L'autre utilise l'action de l'hypoiodite de potassium sur le pentyne-1 (4) au sein du méthanol. L'emploi de ce solvant, au lieu de l'eau habituellement utilisée, élimine la nécessité d'ajouter un agent émulsifiant et augmente légèrement le rendement total (80 %).

Des produits très purs sont obtenus par distillation analytique. Leur pureté est vérifiée par réfractométrie, chromatographie en phase gazeuse et spectroscopie IR.

Ces produits sont conservés à l'abri de la lumière, de la chaleur et de l'humidité. Leur inhalation provoque des céphalées et semble être la cause d'une tendance à la somnolence.

- 1 - R. TRUCHET
Ann. Chimie (1931), 16, 309.
- 2 - GATTERMAN.
Ber. (1896), 32, 1140.
- 3 - V. GRIGNARD et H. PERRICHON
Ann. Chimie (1926), 5, 36.
- 4 - F. STRAUSS, L. KOLLEK, W. HEYN.
Berl. Zeit. (1930), 1869.

ANNEXE II

PARTIE EXPERIMENTALE

SPECTRES INFRAROUGES.

Les spectres IR ont été enregistrés sur un spectrophotomètre double faisceau Beckman IR9 équipé d'une optique (réseau - prisme) en bromure de potassium.

La précision de pointage des nombres d'onde dépend de la zone considérée :

$\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ entre 4 000 et 2 500 cm^{-1}

$\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ entre 2 500 et 750 cm^{-1}

$\pm 0,25 \text{ cm}^{-1}$ entre 750 et 400 cm^{-1} .

L'appareil est balayé par de l'air séché sur des colonnes d'alumine.

SPECTRES ULTRAVIOLETS.

Les spectres ultraviolets ont été enregistrés jusqu'à 160 $\text{m}\mu$, pour les échantillons gazeux ; sur un spectrophotomètre double faisceau - Beckman DK 2 A.

Les solutions dans l'heptane dont le trajet optique est de 0,1 mm cessent d'être transparentes vers 170 $\text{m}\mu$.

La précision du pointage des nombres d'onde ($\pm 0,25 \text{ m}\mu$) dépend en fait beaucoup de la forme de la bande étudiée.

SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les spectres RMN des halogéno-1-pentyne-1 et du pentyne-1 ont été enregistrés, au laboratoire de Chimie Organique Structurale de Nantes avec un spectrographe Varian A-60-A.

CONSTANTES DIELECTRIQUES.

Les mesures ont été faites sur un dipolmètre WTW DM 01 équipé de cellules thermostatées ($\pm 0,05^\circ$) MFL 1/MS pour les liquides purs ou DFL pour les solutions.

INDICES DE REFRACTION.

On a utilisé un réfractomètre d'Abbe[®] (Zeiss) avec des prismes thermostatés ($\pm 0,5^\circ$). La précision de la mesure est de $\pm 2 \cdot 10^{-4}$.

DENSITES.

Les densités sont mesurées avec un picnomètre à température ambiante (20°C). Précision $\pm 5 \cdot 10^{-4}$ g. cm⁻³.

ANNEXE III

PROPRIETES PHYSIQUES DES HALOGENO-1-PENTYNES-1

I - CONSTANTES PHYSIQUES.

Les principales constantes physiques du pentyne-1 et des halogéno-1-pentyne-1 sont rassemblées dans le tableau I :

- point d'ébullition E
- masse molaire M
- densité d^{20}
- indice de réfraction n_D^{20}
- constante diélectrique ϵ^{20}
- moment dipolaire μ^{20} .

Les moments dipolaires sont calculés par la formule d'Onsager (1) concernant les liquides polaires purs.

II - SPECTRES D'ABSORPTION INFRAROUGE.

Sauf pour l'iodo-1-pentyne-1 dont la tension de vapeur est insuffisante, les spectres ont été pris à l'état vapeur et à l'état liquide (Figures 1 à 5). Le spectre du pentyne-1 est donné pour comparaison. (Figure 6).

Sur ces spectres les bandes caractéristiques des groupements méthyle, méthylène et éthyne sont attribuées en utilisant les données de la littérature (2,7).

III - SPECTRES D'ABSORPTION ULTRAVIOLETTE.

Les spectres d'absorption ultraviolette sont représentés sur les figures 7 à 12.

La transition $\pi \rightarrow \pi^*$ (8) a dans les trois cas son maximum dans l'ultraviolet lointain. Elle n'a pas pu être pointée avec précision. Cette bande présente une structure fine qui apparaît même en solution dans l'heptane dans le cas de l'iodo-1-pentyne-1.

Une deuxième bande d'absorption large et peu intense apparaît à 255, 218 et 195 m μ pour l'iodo, le bromo et le chloro-1-pentyne-1 respectivement. Son attribution pose un problème.

IV - SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Les déplacements chimiques de solutions d'halogéno-1-alcynes-1 dans le tétrachlorure de carbone sont rassemblés dans le tableau II.

On constate que la constante d'écran des protons du groupe méthylène voisin de la triple liaison est la plus faible pour l'iodo-1-pentyne-1. Elle est du même ordre de grandeur pour la pentyne-1, le chloro et le bromo-1-pentyne-1.

TABLEAU I

PROPRIETES PHYSIQUES MACROSCOPIQUES

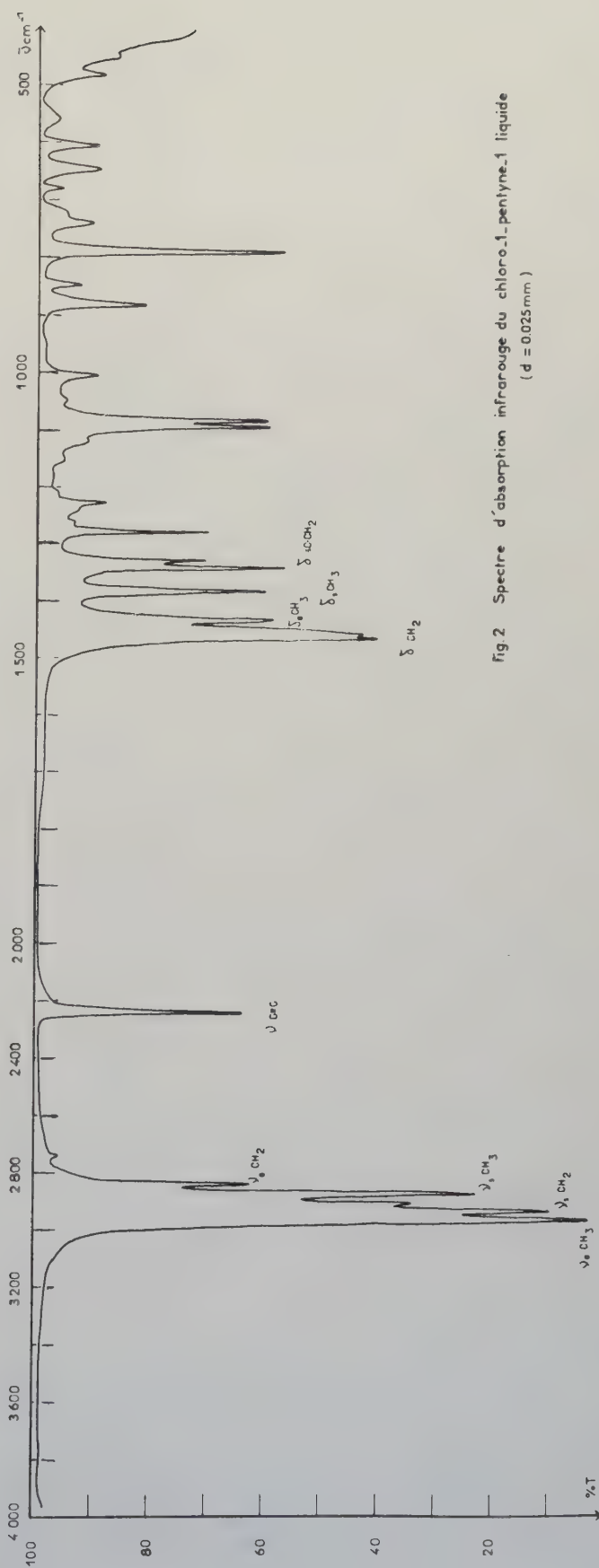
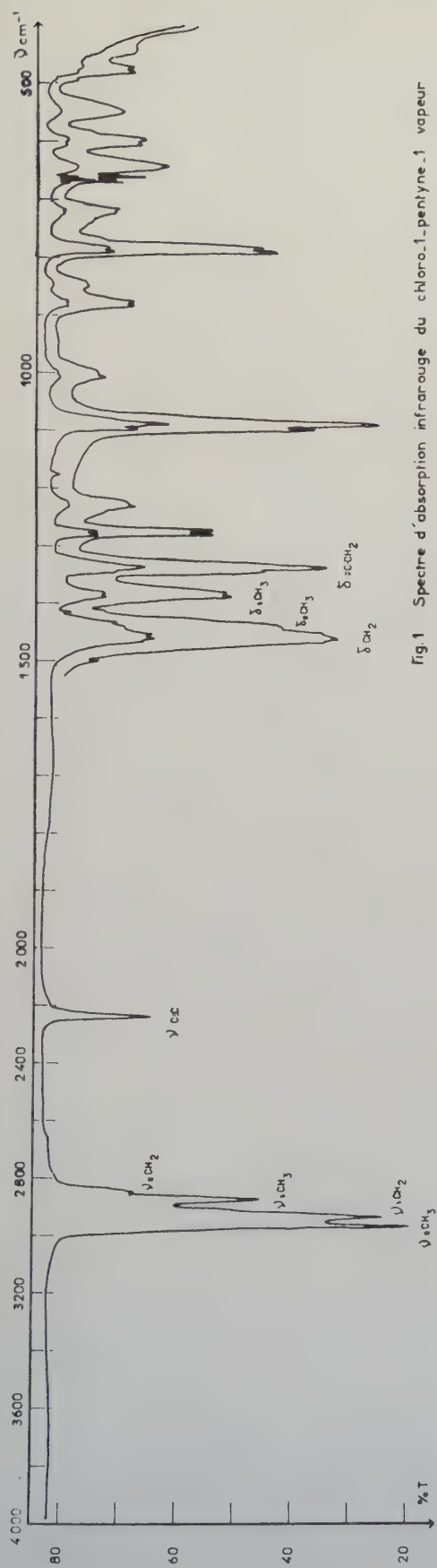
Alcynes purs	E°C	M	d ²⁰	n _D ²⁰	ε ²⁰	μ ²⁰ debye
Pentyne-1	40/760mm	68,12	0,705	1,3855	2,66	0,78
Chloro-1-pentyne-1	92/754mm	102,56	0,943	1,4302	3,94	1,24
Bromo-1-pentyne-1	118/765mm	147,02	1,324	1,4650	3,65	1,10
Iodo-1-pentyne-1	64/32mm	194,01	1,650	1,5240	3,03	0,77

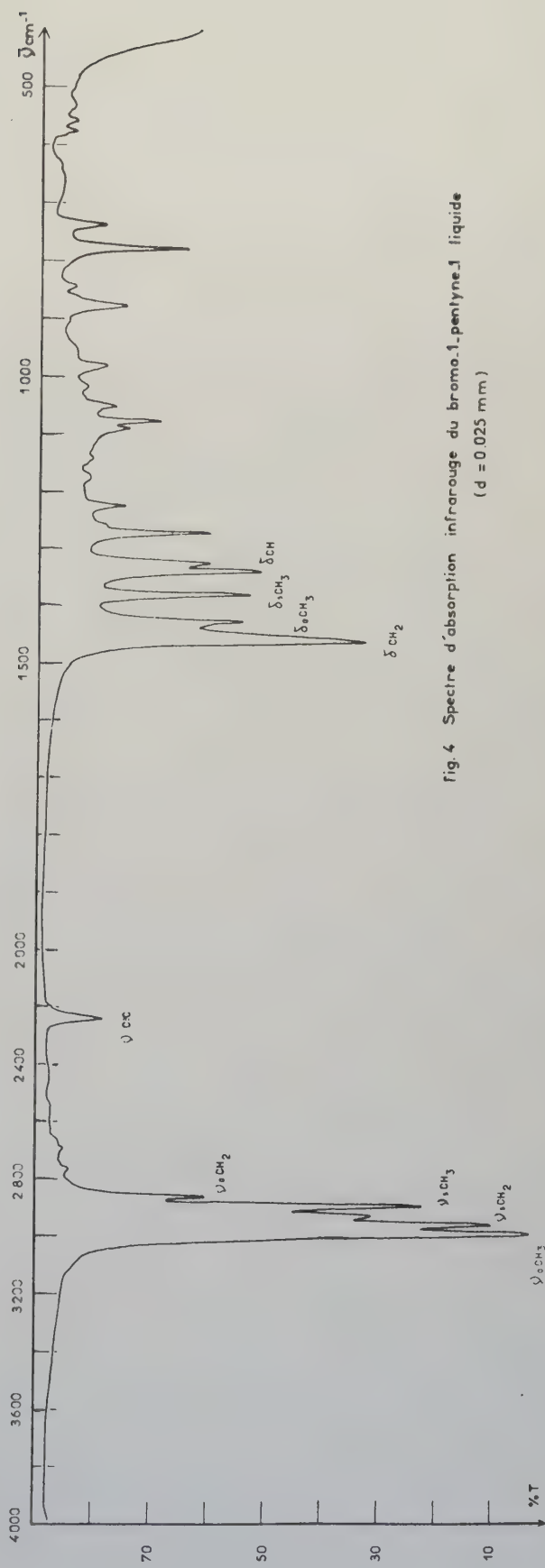
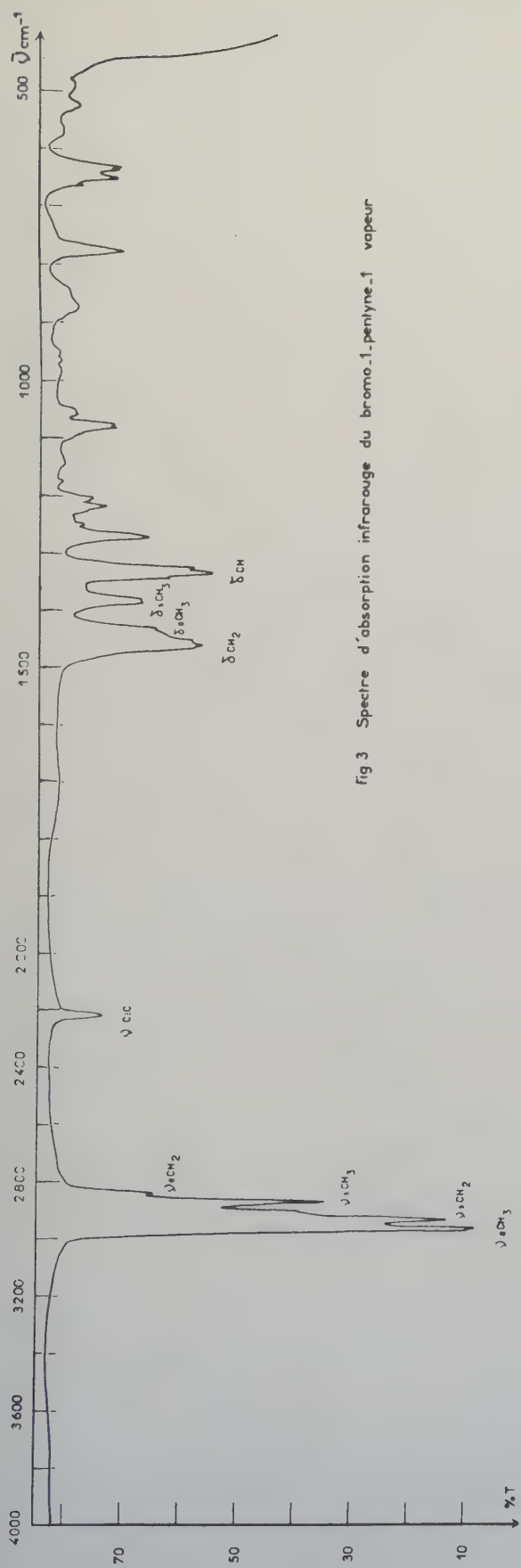
TABLEAU II

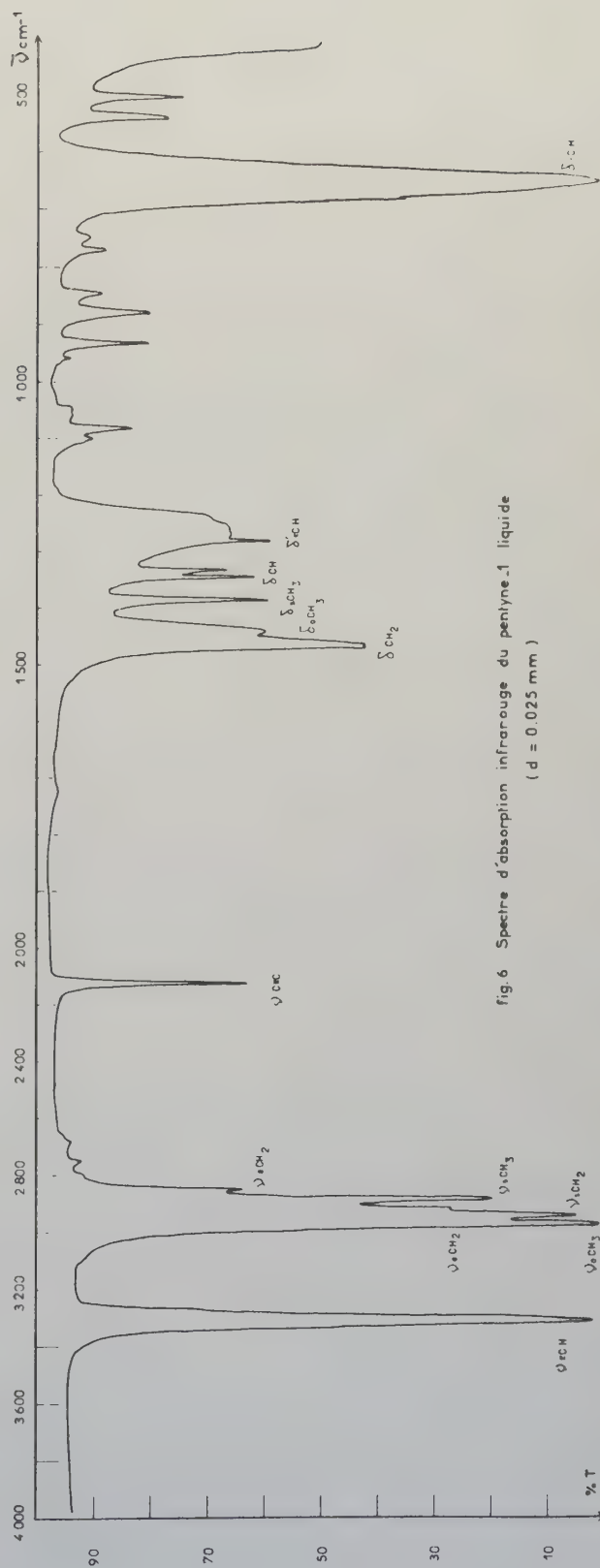
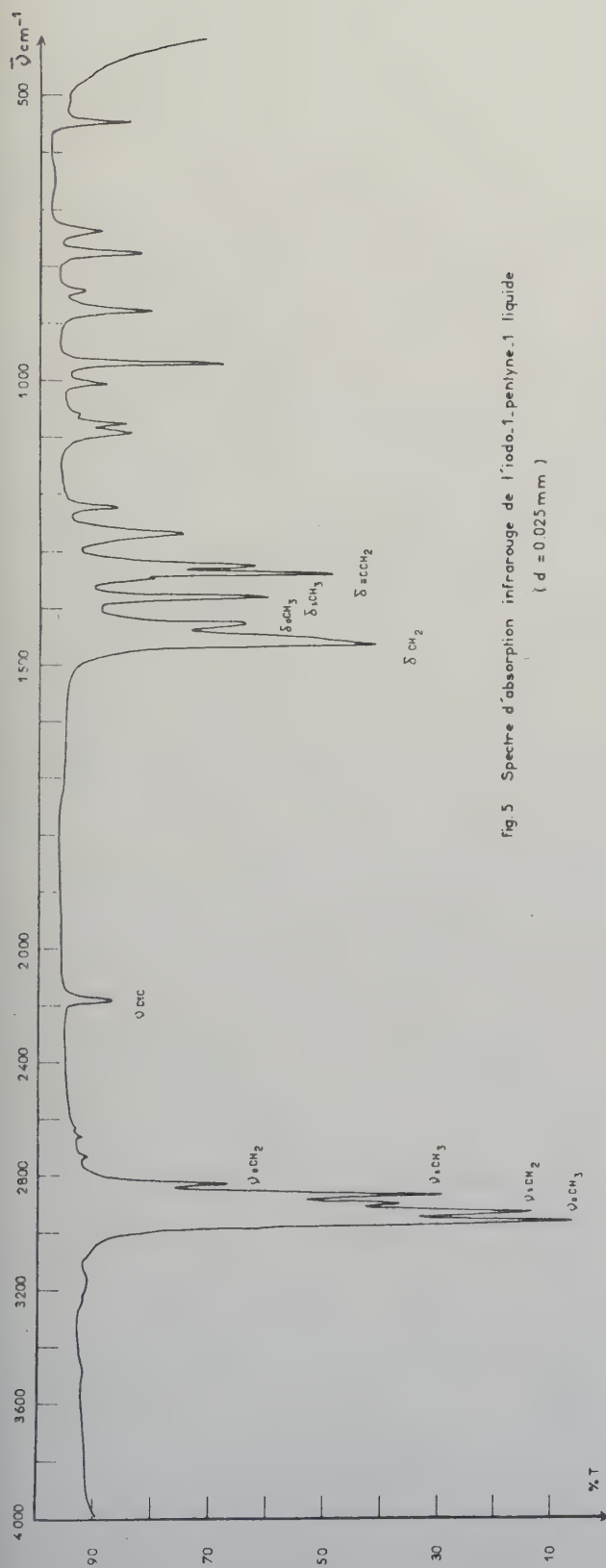
DEPLACEMENTS CHIMIQUES EN HERTZ

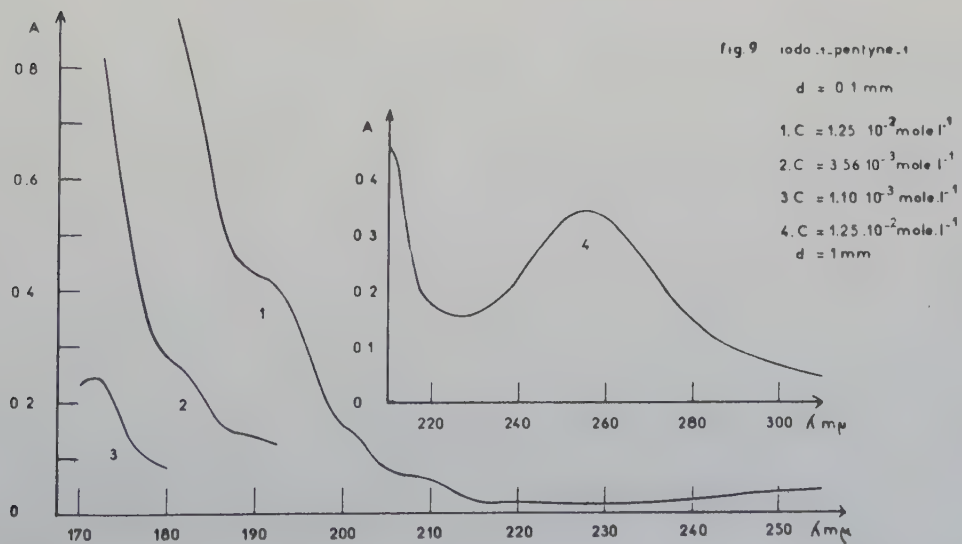
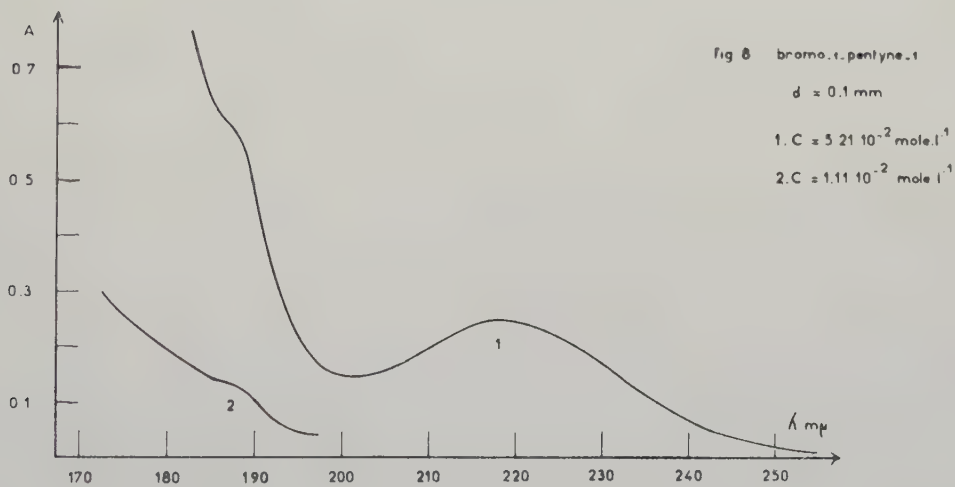
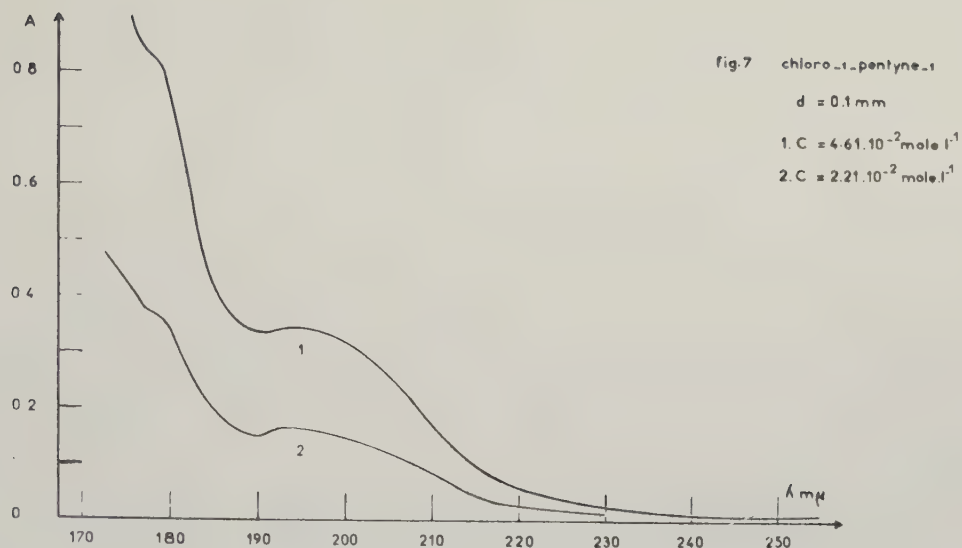
	δCH ₃	δ(CH ₂) ₄	δ(CH ₂) ₃	δ(CH) ₁
Pentyne-1	60,2	93,6	128,6	106,3
Chloro-1-pentyne-1	60	94	129	
Bromo-1-pentyne-1	59,8	92,6	130	
Iodo-1-pentyne-1	59,65	93,5	139,20	

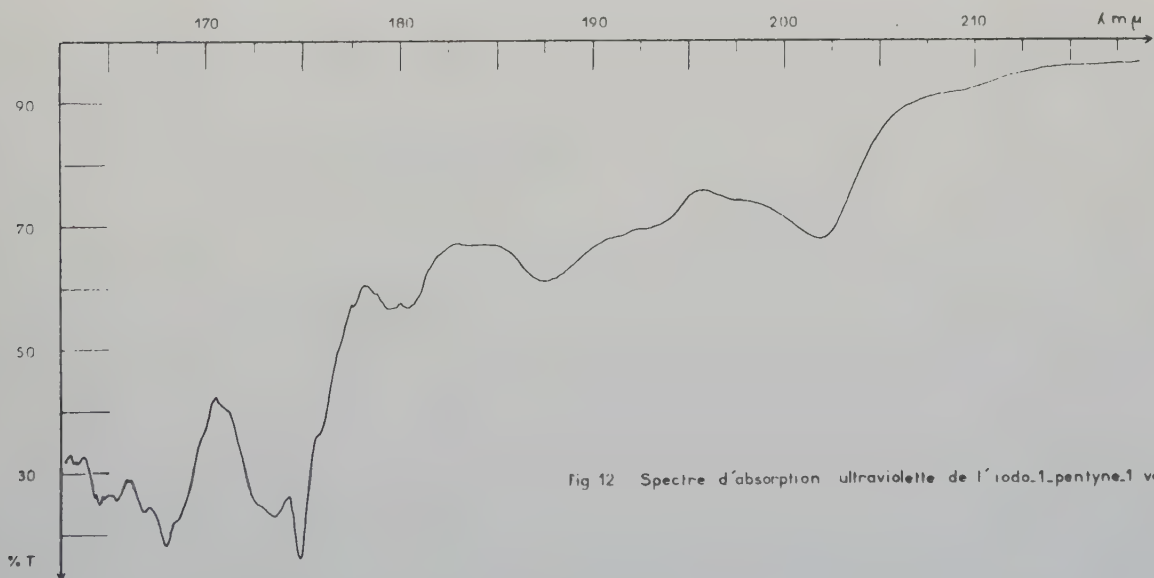
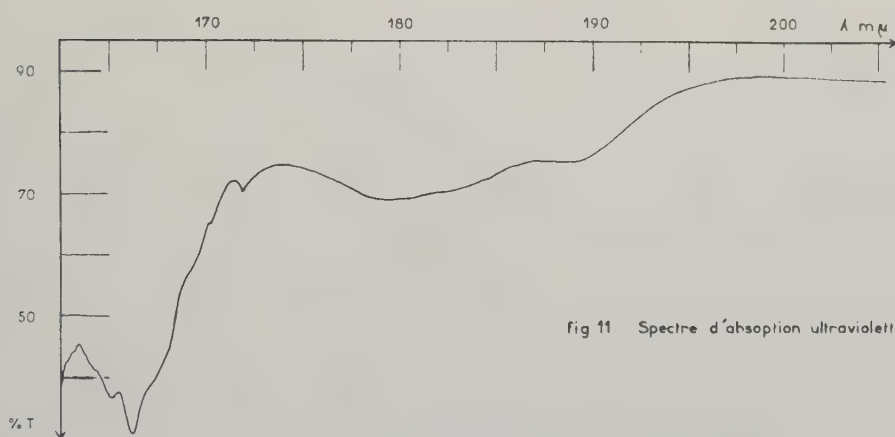
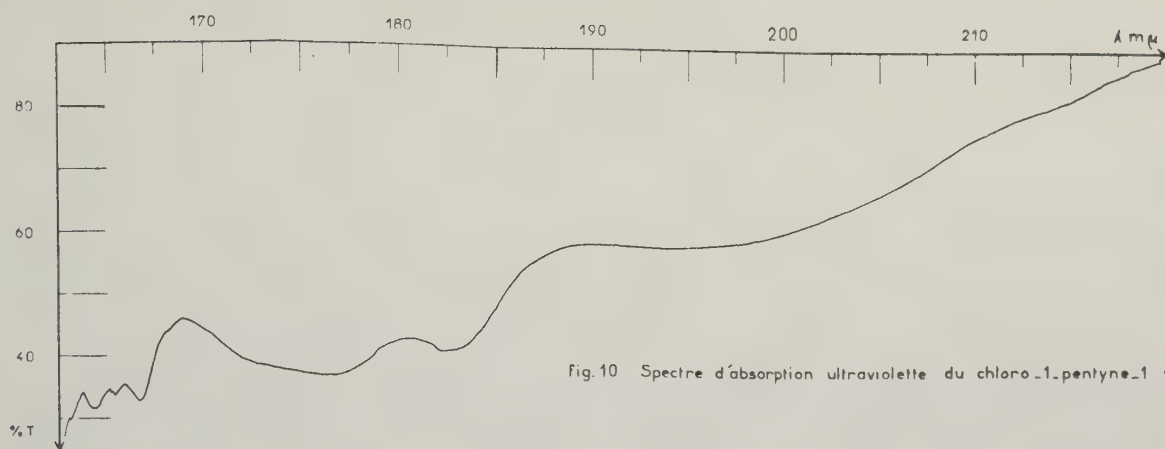
{ Référence interne TMS
 Fraction molaire 0,1 dans le CCl₄
 Numérotation $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
 5 4 3 2 1









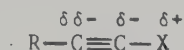


- 1 - L. ONSAGER.
J. Amer. Chem. Soc. (1936), 58, 1486.
- 2 - L.J. BELLAMY.
The I.R. spectra of complex molecules, Methuen, Londres (1958).
- 3 - G.R. HUNT et K.M. WILSON.
J. Chem. Physics. (1961), 34, 1301.
- 4 - G. NAGARAJAN, T.A. HARIHARAN.
Bull. Soc. Chim. Belges (1965), 74, 201.
- 5 - P.N. DAYKIN, S. SUNDARAM, F.F. CLEVELAND.
J. Chem. Phys. (1962), 37, 1087.
- 6 - J.S. ZIOMEK et F.F. CLEVELAND.
J. Chem. Phys. (1949), 17, 578.
- 7 - J.K. BROWN et J.K. TYLER.
Proceeding of the Chem. Soc. (1961), 13.
- 8 - C.N.R. RAO.
Ultraviolet and visible spectroscopy, Butterworths, (Londres) 1961.

RESUME ET CONCLUSIONS

Les halogènes, les composés interhalogénés et les dérivés halogénés organiques ont souvent des propriétés caractéristiques. La position privilégiée, en α d'une liaison triple, de l'atome d'halogène des halogéno-1-alcynes-1 permettait de prévoir leur comportement singulier, de nature comparable à celui des cyanures d'halogènes. Les propriétés physiques des halogéno-1-pentyne-1 sont rassemblées dans l'annexe III, qui contient également leurs spectres d'absorption infrarouge, ultraviolette et de résonance magnétique nucléaire. Le but de ce travail était d'interpréter ces résultats souvent originaux et d'en tirer des conclusions quant aux propriétés physicochimiques des halogéno-1-alcynes-1.

Dans le préliminaire, on s'est attaché à montrer que les propriétés physiques des halogéno-1-alcynes-1 les distinguent de leurs homologues saturés. Les caractéristiques de la liaison triple et de l'atome d'halogène sont profondément perturbées par leur proximité. Il apparaît que c'est le dérivé iodé qui est le plus représentatif de la structure réelle des halogéno-1-alcynes-1.



Partant de ces considérations préliminaires, il fut intéressant d'examiner les corrélations entre la structure et les propriétés physicochimiques des halogéno-1-alcynes-1. Dans ce but une étude systématique de "l'effet de solvant" sur l'iodo-1-pentyne-1 et le n-iodopentane a été entreprise (chapitre I). Les résultats obtenus par réfractométrie, dipolométrie et spectroscopie d'absorption ultraviolette permettent de distinguer l'action des solvants apolaires, polarisables, donneurs d'électron ou de proton. La grande polarisabilité de l'atome d'iode en α de la triple liaison est ainsi mise en évidence. D'autre part, en comparant l'iodure de cyanogène et l'iodo-1-pentyne-1 au n-iodopentane, on observe une grande différence de comportement entre les dérivés saturés et insaturés. Le pouvoir accepteur d'électron de ces derniers apparaît nettement.

Les complexes de transfert de charge formés par les dérivés iodés insaturés avec un donneur d'électron ont été examinés qualitativement et quantitativement (Chapitre II). Les amides, qui sont de bons donneurs d'électron ont été choisis pour étudier le mécanisme de formation de ces complexes. Lors de cette étude une comparaison a été établie entre deux méthodes de calcul des constantes d'équilibre et une amélioration a été apportée à celle de Rose et Drago pour corriger l'effet diélectrique du solvant qui diminuait la précision des mesures dans le cas d'associations faibles.

Une fois les propriétés physicochimiques des halogéno-1-alcynes-1, établies, il a fallu les expliquer à l'aide de considérations structurales (Chapitre III). L'ordre des liaisons dans le groupement $C\equiv C-X$ montre bien l'influence réciproque des vibreurs $C\equiv C$ et $C-X$, mais ne permet pas de tirer des conclusions définitives (Chapitre III A). Les charges électroniques partielles portées par chacun des atomes dans les molécules d'alcynes-1 ont été déterminées par la méthode de Eyring en utilisant des hypothèses originales (Chapitre III B). Ces résultats ont conduit à des valeurs d'électronégativités des atomes du groupement $C\equiv CX$ (Chapitre III C) qui permettent d'apprécier le caractère ionique de ces liaisons. On a pu établir que les effets inductifs $I\sigma$ et $I\pi$ des atomes de la liaison $C-X$ sont les principaux responsables de la délocalisation électronique existant dans ces molécules, et sont donc la cause de leurs propriétés physicochimiques caractéristiques.

Les solvants donneurs de proton se signalent par une action particulière sur les halogéno-1-alcynes-1. L'étude des liaisons hydrogène qu'ils forment a été entreprise pour deux raisons : d'une part, elle servait à vérifier l'interprétation de la structure des halogéno-1-alcynes-1, et d'autre part, il s'agissait de déterminer le site accepteur de proton (Chapitre IV). Sans ambiguïté, il a été montré que les protons se fixent sur la triple liaison dont la "basicité" décroît de l'alcyne-1 au chloro-1-alcyne-1 en passant par les dérivés iodé puis bromé. Ce résultat est en plein accord avec les charges calculées et les constantes d'équilibre obtenues. A partir de cette étude une méthode de détermination des enthalpies de liaison hydrogène a été mise au point. Elle permet de distinguer l'enthalpie de la liaison hydrogène de l'enthalpie de formation de cette liaison. Grâce à ces résultats, on a pu proposer une explication simple de l'inversion de la règle de Badger concernant les déplacements des bandes d'absorption infrarouge dans les complexes avec les n-halogénoalcanes.

Les synthèses des halogéno-1-alcynes-1 sont connues depuis longtemps mais leurs propriétés physicochimiques n'avaient pratiquement pas été étudiées. Ce travail apporte dans ce domaine une contribution originale. L'étude d'interactions ou d'associations parallèlement à la détermination de la structure constitue une méthode d'approche intéressante qu'il est possible de généraliser.

La plupart des problèmes abordés peuvent servir de point de départ à des études plus approfondies. En particulier, nous nous proposons, dans un proche avenir, de continuer ces investigations dans les domaines suivants :

- Etude des interactions spécifiques et plus spécialement celle des complexes solides stables.
- Calcul des charges étendu aux partenaires d'un complexe de transfert de charge.

